



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

도시계획학 석사 학위논문

결빙-해동이 하천 내 용존 규소 농도에
미치는 영향

2018 년 2 월

서울대학교 환경대학원
환경계획학과 환경관리전공
고 민 정

도시계획학 석사 학위논문

결빙-해동이 하천 내 용존 규소 농도에
미치는 영향

The effects of freezing and thawing on the concentration
of dissolved silica in rivers

2018 년 2 월

서울대학교 환경대학원
환경계획학과 환경관리전공
고 민 정

결빙-해동이 하천 내 용존 규소 농도에 미치는 영향

지도 교수 오 능 환

이 논문을 도시계획학 석사 학위논문으로 제출함

2017 년 10 월

서울대학교 환경대학원

환경계획학과 환경관리전공

고 민 정

고민정의 도시계획학 석사 학위论문을 인준함

2017 년 12 월

위 원 장 안 진 호 (인)

부위원장 류 종 식 (인)

위 원 오 능 환 (인)

초 록

규산암의 풍화작용으로부터 유래한 규소는 담수계와 해수계 모두에서 중요한 영양소이며, 풍화작용 시, 또는 해양 내 규조류가 증식할 때 대기 중 이산화탄소를 소모한다. 따라서, 하천 내 규소의 농도 분석은 육상 생태계와 해양 생태계에 걸쳐서 일어나는 탄소순환을 이해하기 위해서 필수적이다. 그러나, 하천 내 규소 농도 측정에 사용되는 색도법으로는 결빙 이력이 있는 수용액의 총 규소 농도를 정확히 측정하지 못할 수 있다. 이 연구에서는 결빙-해동이 수용액 내 규소 농도 변화에 어떤 영향을 미치는지에 대해 조사하였다.

이를 위해 메타규산염 수용액, 온대 산림하천 시료, 알래스카 영구 동토층 토양수와 시베리아 얼음썰기 시료 등 고위도 지역 시료에 대해 1 회 또는 수 회 결빙-해동 한 후 시료 내 규소 농도를 색도계와 ICP-OES 로 측정하였다. 또한 노르웨이의 스발바르에 위치한 북극다산과학기지 근처에서 하천수를 채취하여 용존 규소 농도를 색도계와 ICP-OES 로 측정하였다. 메타규산염 수용액의 규소 농도가 1.9 mg-Si L^{-1} 보다 작은 시료에서 1 회 결빙시 최대 100%까지 규소 농도 측정치가 감소하였고, ICP-OES 측정치와 색도계 측정치를 비교했을 때는 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 온대 산림하천 시료의 경우 1 회 결빙-해동 시에 최대 60%까지 규소 농도가 감소하였고, 결빙이 될 경우 일부 시료에서 ICP-OES 측정치와 색도계 측정치가 최대 56.5%까지 차이가 발생하였다. 고위도 지역 시료의 경우 결빙 전 규소 농도가 $2.7\sim 4.8 \text{ mg-Si L}^{-1}$ 에 존재하던 영구동토층 내 토양수 시료는 결빙 이후 규소 농도가 최대 87%까지 감소하였으나, 얼음썰기 시료의 규소 농도는 약 1.0 mg-Si L^{-1} 보다 낮고, 결빙 전후로 규소 농도의 변화가 거의 일어나지 않았다. 또한 이 시료들에 대한 색도계

측정치와 ICP-OES 측정치를 비교하면 결빙 이후에 측정치 차이가 증가하였으며, 결빙 지속기간에 따라 감소하는 농도변화를 관찰했을 때에도 ICP-OES 에 비해 색도계가 결빙으로 인해 유효한 영향을 더 많이 받는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 경향은 북극다산과학기지 근방 하천수에서도 유사하게 나타났는데, 전체 시료 중 약 1/3 의 시료에서 ICP-OES 측정치가 색도계 측정치에 비해 최소 약 93% 이상 큰 값을 나타냈다.

연구결과를 종합하면 결빙에 의해 수용액 내에서 색도계뿐만 아니라 ICP-OES 로도 측정되지 않는 규소 함유 물질이 생성될 수 있고, 결빙 기간, 결빙-해동 횟수, 수용액의 구성 성분이 용액 내 규소 함유 물질의 구조 변화에 영향을 끼칠 수 있음을 유추할 수 있다. 이는 지금까지 주로 색도계로 측정되어 보고되었던, 결빙횟수 및 기간이 긴 한대 • 극지하천의 규소 농도가 과소 추정되었을 가능성을 보여주며, 따라서 육상에서 규산암이 풍화될 때 소모되는 대기 중 이산화탄소의 양과 해양에서 규조류의 증식에 의해 흡수되는 대기 중 이산화탄소의 양이 과소추정되었을 가능성을 보여준다.

주요어 : 색도계, ICP-OES, 결빙-해동 작용, 규소

학 번 : 2015-24886

목 차

1	서론	1
2	연구 방법 및 자료	
2.1	메타규산염(metasilicate) 수용액의 결빙 실험	5
2.2	온대 산림하천 시료를 이용한 용존 규소 결빙 실험	6
2.3	고위도 지역 시료 내 용존 규소 결빙 실험	8
2.4	용존 규소 농도와 주요 화학 성분 분석.....	12
3	연구 결과	
3.1	메타규산염 수용액 1회 결빙에 따른 농도 변화	13
3.2	메타규산염 수용액 결빙-해동 반복실험시 농도 변화	15
3.3	결빙에 따른 자연기원 시료 내 규소 농도 변화	
3.3.1	매 주 채취된 온대 산림 하천 시료를 대상으로 한 결빙 실험	16
3.3.2	고위도 지역 시료에 대한 결빙 실험	17
3.4	색도계와 ICP-OES 측정값의 비교	
3.4.1	온대 산림 하천 시료 및 메타규산염 수용액 1회 결빙-해동 실험 비교	19
3.4.2	고위도 지방 시료 실험	22

4 토의

4.1 결빙이 메타규산염 수용액 내 단형체 규소의 농도에 미치는 영향	26
4.2 결빙이 하천 또는 토양수 내 용존 규소 농도에 미치는 영향	28
4.3 시료의 결빙이 색도계 및 ICP-OES 규소 농도 측정치 차이에 미치는 영향	30
4.4 하천 용존 규소 농도와 전 지구적 탄소 순환	33

5 결론	36
------------	----

*부록

*참고 문헌

*Abstract

[표 목차]

Table 1. Basic soil properties of the permafrost samples (Provided by Arctic Research Center, Korea Polar Research Institute (KOPRI))

Table 2. Concentration of dissolved silicon in the boreal sample

Appendix

Table A1. Information about freezing experiments of homogenous metasilicate solution

Table A2. Information about freezing experiments of replicated homogenous metasilicate solution

[그림 목차]

Fig. 1. Dissolved silicon concentrations of rivers in each continent.

Fig. 2. The sampling site of the temperate forest stream samples

Fig. 3. The sampling site of permafrost samples.

Fig. 4. (a) The sampling site of ice wedge sample and (b) the collected ice wedge sample.

Fig. 5. Comparison of dissolved silicon proportion in metasilicate solutions with different silicon concentration after "1-time freeze" experiment. The samples were frozen (-24°C) for (a) 4~11 weeks and thawed, and (b) for 1~4 weeks and thawed.

Fig. 6. Proportion of dissolved Si in metasilicate solution samples after "Freeze-thaw cycle" experiment for 2-20 cycles.

Fig. 7. Proportion of dissolved Si in temperate forest stream water samples after freezing compared with unfrozen references

Fig. 8. Proportion of dissolved silicon concentration in the frozen samples from boreal region (permafrost soil solution and thawed ice wedge) with unfrozen references vs. frozen duration.

Fig. 9. Silicon Concentration of the temperate forest stream samples from Mt. Baekwoon measured by colorimeter and ICP-OES.

Fig. 10. Comparison of silicon concentration of thawed solution of

frozen temperate forest stream samples and frozen metasilicate solutions measured both by colorimeter and ICP–OES.

Fig. 11. Silicon concentration of soil solutions in permafrost region of Alaska, USA and thawed ice wedge from Siberia, Russia.

Fig. 12. Silicon Concentration of soil solution in permafrost region, Alaska and thawed ice wedge from Siberia, Russia with various duration of freezing period

Fig. 13. Comparison between dissolved silicon concentration of stream water samples measured by ICP–AES and colorimeter.

Fig. 14. Comparison between dissolved silicon concentration of all samples used in this research measured by ICP–AES and colorimeter.

Appendix

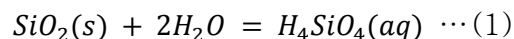
Fig. A1. Correlation between concentration of undetectable silicon concentration with DOC concentration in weekly temperate forest stream samples from Mt. Baekwoon.

Fig. A2. Correlation between concentration of undetectable silicon concentration with major ion concentration in weekly stream samples from Mt. Baekwoon.

I 서론

규소(silicon; Si)는 담수계와 해수계 모두에서의 중요한 영양소로(Meunier, 2015; Treguer, 1995), 수체 내에서 규조류와 방사충, 해면체의 생성에 사용된다(Megonigal et al., 1997). 규소는 토양과 암석의 화학적 풍화로 인해 대륙수로 용출되며, 1년에 약 7.3 Tmol yr^{-1} 이 육상으로부터 해양으로 유입되는데 이 중 약 85%가 용존 이산화규소이다(Ronchi et al., 2013). 하천을 통해 바다로 유입된 규소는 전 지구적 해양 생산성을 유지시켜주는 중요한 요소이며, “생물학적 탄소 펌프(biological carbon pump)”로 작용하여 생물학적 이산화탄소 흡수 과정에도 중요한 역할을 수행한다(Ittekkot et al., 2000). 이러한 중요성으로 인해 전 세계적 규모에서 여러 학자들은 19세기부터 하천수 내 규소의 농도에 대해 연구해왔으며, 연구 결과 $0.1 \sim 21.0 \text{ mg-Si L}^{-1}$ 의 하천 규소 농도가 보고되었다(Fig. 1).

수체에서 이산화규소는 물과 결합하여 규산(silicic acid)의 형태로 존재한다(식 1).



자연계에서 규소의 무기적 중합반응(polymerization)은 증발이나 pH의 감소, 또는 열수 용액(hydrothermal water)의 냉각(열을 함유한 수계의 온도 감소)로 인해 발생한다(Dietzel, 2005). 또한, 하천수나 해수에서 결빙에 의해 규소의 중합반응이 일어날 수 있다(Kobayashi, 1966, Burton et al., 1970). 구체적인 사례로, 극지 하천의 경우 부유하는 이산화규소 중합체로 인해 백탁현상이 자주 일어나며, 반복되는 결빙-해동은 토양층에서 이산화규소 침적(precipitation) 현상을 유발할 수 있다(Slavnyi et al., 1962, Iler, 1979, Dickinson et al., 1997). 이처럼 규소 중합체가 액체 형태의 시료 내에 생성되면, 기존에 사용하던 전통적인 용존 규소 농도 측정방법으로는 정확한 측정치를 얻기

어려울 수 있다.

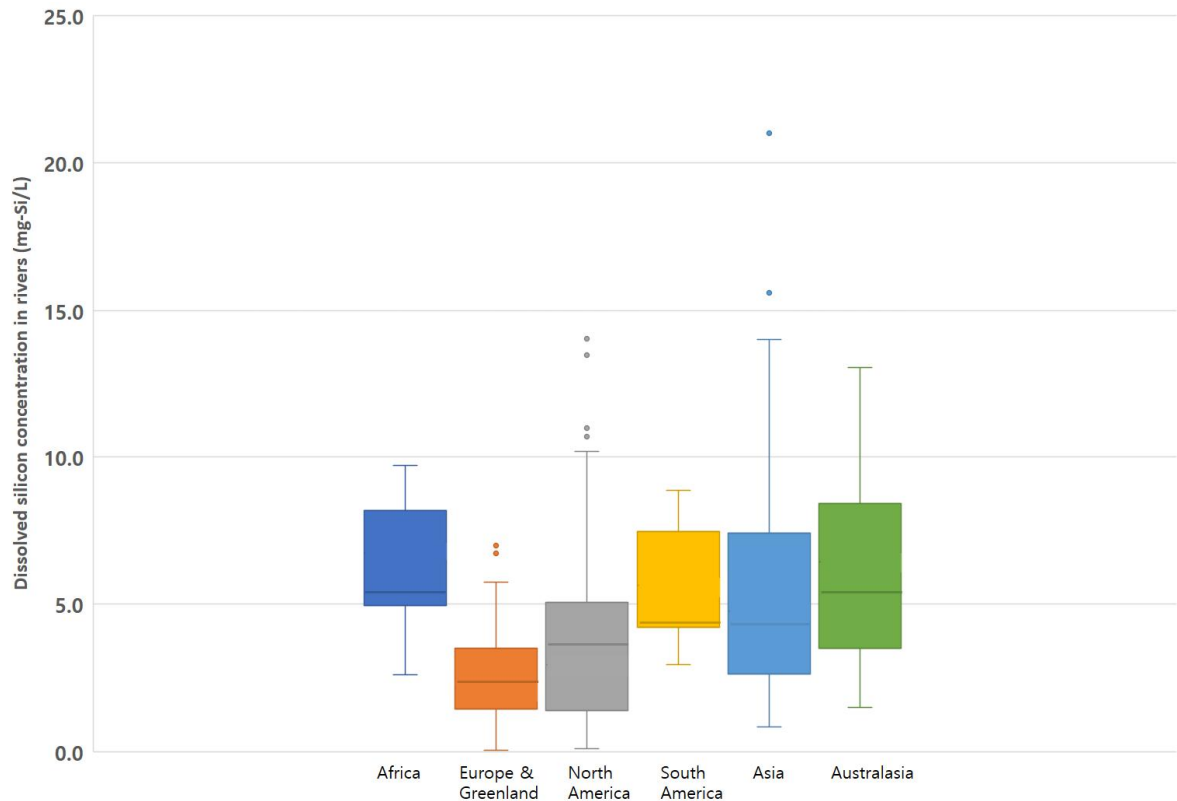
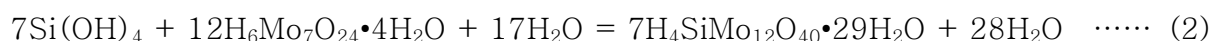


Fig. 1. Dissolved silicon concentrations of rivers in each continent. The original data are from Dürr (2011). Horizontal line in the box is the flow-weighted mean concentration of Si in rivers within each continent. A total of 20 rivers of Africa, 36 rivers of Europe and Greenland, 65 rivers of North America, 12 rivers of South America, 69 rivers of Asia, and 13 rivers of Australasia were used in the graph.

하천수 내 용존 규소 농도를 측정하는 방법으로 현재 주로 사용되는 방법에는 크게 색도계(Colorimeter)와 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, 이하 ICP)를 사용하는 원소분석법이 있다.

색도계는 특정 파장의 빛에 대한 용액의 흡광도를 측정 및 분석하여 용액 내의 특정

물질에 대한 농도를 계산하는 장비로(Vokins, 2003), 이때 용액의 농도와 흡광도가 비례한다는 비어-람버트(Beer-Lambert law) 법칙을 사용한다(Coradin et al., 2004). 하천수나 규소 수용액에서, 규소는 주로 단형체 형태의 규산(monosilicic acid)으로 존재한다(Dietzel, 2000). 색도계를 이용하여 용액 내 규소의 농도를 측정하기 위해서는 silicomolybdic acid(SMA) 분광측정법(spectrophotometric method)을 사용한다. 이 방법은 산성화(acidified)된 ammonium heptamolybdate가 규산과 결합하여 heteropolyacid를 형성하는 기작을 이용하며, 그 과정은 식 (2)와 같다.



Silicomolybdic acid가 생성되면 육안으로 노란색 화합물을 관찰할 수 있으며, 파장 범위 $\lambda = 400 \pm 10\text{nm}$ 에서 흡광도를 측정한 후 농도를 추정한다. Silicomolybdic acid는 우리(cage) 형태의 구조를 띄고 있는 화합물로서, 색도계를 이용한 SMA 분광측정법으로는 원리상, 노란색 화합물을 만들 수 있는 단형체 형태의 규소 농도만 측정할 수 있다(Coradin et al., 2004).

용존 규소 농도를 측정하는 다른 방법으로 ICP-OES(ICP-AES와 동일, optical 또는 atomic emission spectrometry)가 있는데, 이는 이온생성장치인 ICP와 분광 측정 장치로 구성되어 있다. 이 분석장치를 이용할 경우 우선 분석하고자 하는 시료를 약 $6,000^\circ\text{K} \sim 10,000^\circ\text{K}$ 의 플라즈마에서 이온화 과정을 거쳐 여기상태의 규소 이온이 방출하는 빛의 파장을 측정함으로써 농도를 정량한다. ICP-OES는 이때 방출되는 규소의 고유한 특성파장을 분광계를 통해 분리한 후 검출기로 그 빛의 세기를 측정하여 시료 중 규소의 농도를 측정한다(Olesik, 1991).

위에서 언급한 두 방법, 색도계와 ICP의 분석 원리의 차이로 인해 ICP 기반 분석장비를 이용하면 원리상, 용액 내에 존재하는 모든 형태의 규소의 농도를 측정할 수

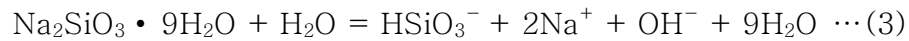
있는 반면(Amjad, 2013), 색도계를 이용할 경우 단형체 형태의 규소의 농도만 측정할 수 있다(Coradin et al., 2004). 따라서, 색도계는 하천수의 결빙 시 생성될 수 있는 단형체 이외의 규소 함유 물질을 탐지할 수 없기 때문에 상대적으로 ICP를 사용한 분석방법에 비해 측정치가 과소평가될 우려가 있다. 이러한 문제는 전 세계적으로 하천을 통해 유출되는 용존 규소의 양을 추정하는데도 발생할 수 있는데, 이는 한대 • 극지 하천을 포함한 많은 연구에서 저렴한 측정 비용과 상대적으로 간단한 측정 과정으로 인해 색도계법을 규소 농도 측정에 사용하기 때문이다(Dürr et al., 2011).

이 연구에서는 메타규산염 수용액 시료, 온대하천 시료, 그리고 여러 종류의 한대 및 극지 지방 시료의 인위적 결빙 실험을 통해 (1) 기존 색도계법에 의해 측정되지 않는 규소 함유 물질의 양이 ICP-OES와 비교하여 어떻게 달라지는지를 정량하고, (2) 이에 영향을 주는 요소들을 조사하였다.

II 연구 방법

2.1 메타규산염(metasilicate) 수용액의 결빙 실험

색도계나 ICP-OES의 표준용액(Standard solution)으로 사용하는 규소 수용액을 만들기 위해, Sigma-Aldrich 에서 구입한 sodium metasilicate nonahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)를 초순수(deionized water)에 용해시켜 $0.5 \sim 11.7 \text{ mg-Si L}^{-1}$ 사이의 용액을 만들었으며, 반응식은 식 (3)과 같다(이강춘, 2005).



Sodium metasilicate nonahydrate를 초순수 증류수에 용해할 경우 대부분의 용존 규소가 단형체 규산(monosilicic acid)의 형태로 존재한다(Dietzel, 2000). Sodium metasilicate nonahydrate는 용존 규소 농도 측정에 사용되는 표준물질로 (이강춘, 2005) 결빙 실험 이후 일정 기간동안 보관한 후에도 실험 직후에 비해 농도가 유의미하게 변하지 않는다(Dietzel, 2005).

메타규산염 수용액을 대상으로 한 실험은 실험 시작 시점부터 종료 시점까지 1회 결빙 및 해동 과정이 이루어진 실험군(1-time freeze)과 결빙-해동이 반복적으로 일어난 실험군(Freeze-thaw cycle)을 대상으로 진행되었다(Table A1). 결빙-해동이 반복된 실험군의 경우 각 시료의 실험 시작 시점부터 종료 시점까지 냉동고(-24°C) 내에서 2일간 결빙과 실온 상태(25°C)에서 2일간 해동을 반복하였다. 또한 "1-time freeze" 실험군 시료를 이용한 실험의 경우 통계적 분석을 위해 각 농도 별 3반복실험을 추가적으로 진행하였다(Table A2).

2.2 온대 산림하천 시료를 이용한 결빙 실험

온대 산림하천 결빙 실험을 위해 전라남도 광양시 옥룡면 추산리 소재 서울대학교 남부학술림 내 북문골 유역 시냇물을 2015년 1월부터 2017년 7월까지 매주 월요일 아침 10시에 채수하였다(Fig. 2). 채수된 시료는 48시간 이내에 냉장 상태로 서울대학교 환경대학원 생지화학 연구실로 옮겨졌다. 시료는 0.7 μ m 공극 크기의 유리섬유 여과지(Whatman GF/F glass-fiber filter)를 이용해 여과하였으며, 이후 냉장시료와 냉동시료를 분리하여 각각 4℃의 냉장고와 -24℃의 냉동고에 보관하였다. GF/F 여과지는 사용 전에 400℃ 에서 4시간 동안 태워 여과지에 존재할 수 있는 유기물을 제거한 후 사용하였다. 보관된 냉동시료는 1차로 2017년 7월 24일 또는 9월 26일 해동시킨 후 색도계와 ICP-OES로 용존 규소 농도를 측정하였고, 다시 약 2-3개월 간 재결빙시킨 후 2017년 11월 13일에 2차로 해동하여 1차 해동시와 동일한 방법으로 용존 규소 농도를 측정하였다. 냉장시료의 경우 별도의 산 처리를 하지 않았는데, 이는 액체상태의 시료에 산을 첨가하여 보관할 경우 규소의 침적 현상이 발생하기 때문이다 (Federation, 2012).

냉장 시료의 경우 실험실에 도착한 이후 최대 6개월 이내에 규소 농도를 측정하였다. Sodium metasilicate를 초순수에 용해한 4.7 mg-Si L⁻¹의 동일 용액에 대해 지속적으로 색도계를 이용하여 농도를 측정한 결과 7개월 동안 0.4% 이내의 농도변화를 나타내어 6개월 이상의 장기간 보관 시에도 시료의 농도가 유의미한 수준으로 변하지 않는다는 것을 확인하였다. 또한 백운산 북문골 계류수 채취 후 측정한 시료도 마찬가지로 지속적으로 색도계를 이용하여 농도를 측정한 결과 약 1년 동안 3.7%의 농도 변화를 나타내어 장기간 냉장 보관시에도 시료의 농도가 유의미한 수준으로 변하지 않는 것을 확인하였다.

매주 북문골에서 채취된 주별 하천 시료에 대한 결빙 실험과 더불어 2017년 6월

29일에 북문골에서 채수한 동일 시료에 대해 결빙 기간을 각각 1, 2, 4, 11주로 다르게 하여 각각에 대해 용존 규소 농도를 색도계로 측정하는 실험을 수행하였다.



Fig. 2. The sampling site of the temperate forest stream samples. The stream samples were collected at the Seoul National University Forest in Mt. Baekwoon, Gwangyang, South Korea.

2.3 고위도 지역 시료 내 용존 규소 결빙 실험

이 연구에서 사용한 고위도 지역 시료는 미국 알래스카 지역 영구 동토층 내 토양수 시료, 러시아 시베리아지역 얼음썰기 시료, 노르웨이 스발바르 내 북극 다산과학기지 근처의 하천수 시료를 포함한다.

고위도 지역 시료 분석을 위해 2016년 9월에 미국 알래스카지역($64^{\circ} 51' N$, $163^{\circ} 42' W$)의 영구동토층을 채취한 후 $-20^{\circ}C$ 에서 보관하고, 2017년 9월에 냉장($5^{\circ}C$)조건에서 해동 및 보관한 후 2017년 10월에 토양수 내 용존 규소 농도를 분석하였다(Table 1, Fig. 3). 영구동토층 시료는 극지연구소 산하 극지생명과학연구부에서 제공받아 진흙과 토양수가 섞여 있는 상태로 배송되었으며, 이후 시료 내 토양 비율에 따라 토양의 비율이 상대적으로 높은 일부 시료의 경우 $11\mu m$ 공극 크기의 유리섬유 여과지로 1차 여과 하였으며, 이후 $0.7\mu m$ 공극 크기의 유리섬유 여과지를 이용해 추가로 여과하였다.

또한 2015년 7월에 러시아 시베리아 지역에서 채취된 토양 내 얼음썰기(ice wedge) 시료를 해동하여 용존 규소 농도를 측정하였다(Fig. 4). 이 연구에 사용된 얼음썰기 시료는 서울대학교 자연과학대학 빙하·고기후 연구실에서 제공받았다. 얼음 썰기 시료는 북극권에서 남쪽으로 약 600km 떨어져 있는 야쿠츠크(Yakutck) 근방의 Cyuie 마을($61^{\circ} 44' N$, $130^{\circ} 25' E$)에서 열카르스트 호수에 의해 풍화에 노출된 부분을 채취하였다. 시료 채취 후 겉에 묻어 있는 토양을 제거하기 위해 호수물을 사용하였으며, 이후 쇠사슬 톱으로 절삭하였다. 채취된 시료는 냉동상태로 한국으로 배송되었으며 이후 냉동고($-20^{\circ}C$)에서 보관하였다. 이후 용존 규소 농도를 측정하기 위해 실온에서 해동한 후 $0.7\mu m$ 공극 크기의 유리섬유 여과지를 이용해 여과를 한 후 냉장상태로 보관하였고 2017년 10월에 분석하였다. 알래스카 영구 동토층 내 토양수 시료와 시베리아 얼음썰기 시료는 각각 1, 2, 4주동안 1회 결빙한 후 해동하여 색도계와 ICP-OES로 규소 농도

를 측정하였다.

이와 더불어 노르웨이의 스발바르 섬에 위치한 북극다산과학기지 근처 ($78^{\circ} 56' N$, $11^{\circ} 37' E \sim 78^{\circ} 50' N$, $12^{\circ} 15' E$)에서 채취된 하천수 시료를 한국기초과학지원연구원 산하 지구환경연구부에서 제공받았다(Table 2). 해당 시료는 모두 2015년 7월 18일~26일 사이에 채취하였다. 모든 시료는 $0.45\mu m$ 공극 크기의 유리섬유 여과지를 이용해 여과를 한 후 냉장 상태로 보관되어 배송되었으며, 2018년 1월에 색도계로 시료 내 규소의 농도를 분석하였다. 이 시료의 ICP-OES 농도는 한국기초과학지원연구원에서 측정하여 제공하였다.

Table 1. Basic soil properties of the permafrost samples (Provided by Arctic Research Center, Korea Polar Research Institute (KOPRI))

Label	Point	Depth, cm	Soil layer
TU1-8	Tussock	129-151	Wf/Cg
TU4-8	Tussock	120-152	Wf/Cg/Oajj2
IT2-7	Intertussock	87-112	Wf/Cgjff
IT2-8	Intertussock	112-138	Wf/Cgf1
IT2-9	Intertussock	138-157	Wf/Cgf2

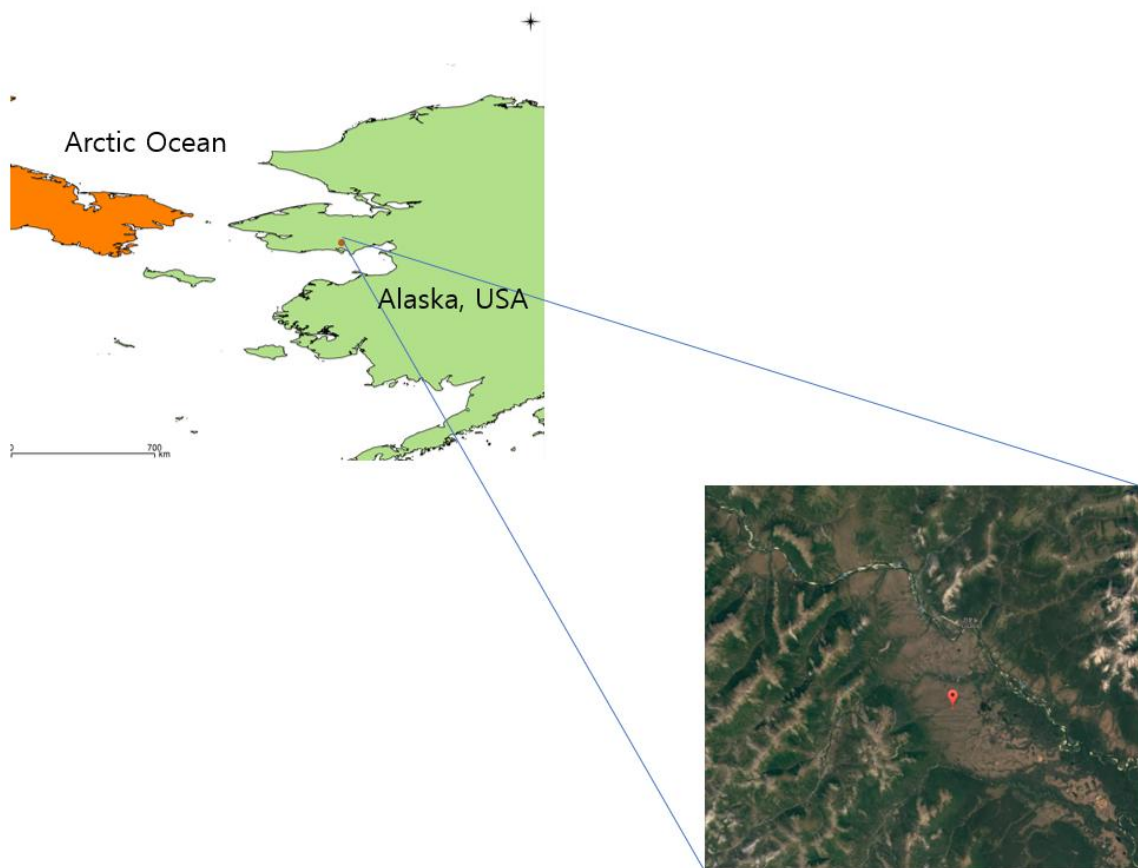


Fig. 3. The sampling site of the permafrost samples. The permafrost samples were collected at Council, Alaska, United States. Samples were collected by Arctic Research Center, Korea Polar Research Institute (KOPRI) on September 2016.

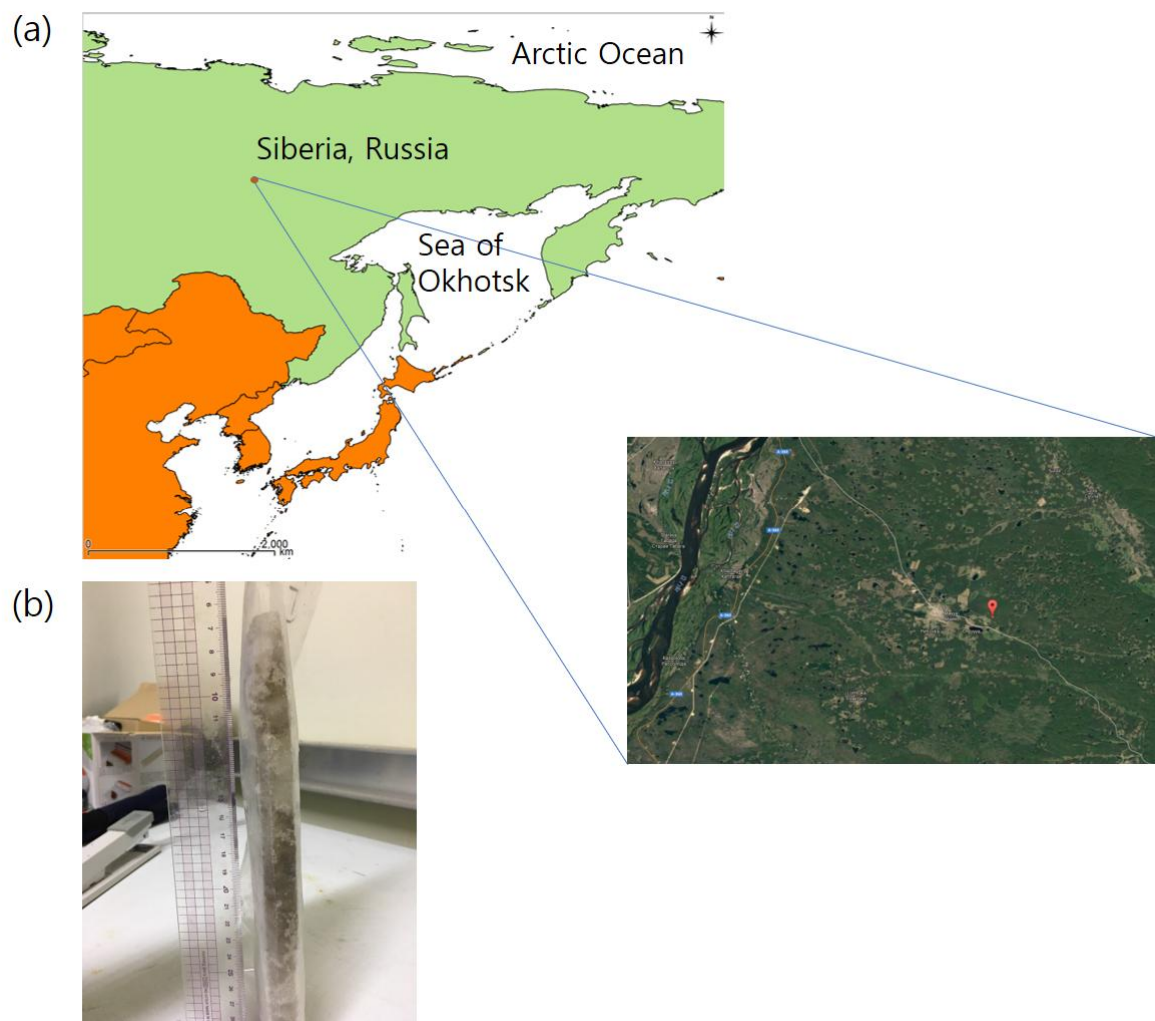


Fig. 4. (a) The sampling site of the ice wedge and (b) the collected ice wedge. The ice wedge sample was collected at Cyuie village, Yakutsk, Russia Federation on July 2015 and provided by Laboratory for Ice Cores and Paleoclimate, Seoul National University.

2.4 용존 규소 농도와 주요 화학 성분 분석

서울대학교 환경대학원 생지화학 실험실의 색도계(SEAL Analytical AA3, SEAL Analytical GmbH, Norderstedt, Germany)를 이용하여 냉장시료와 해동한 냉동 시료의 규소의 농도를 SMA 분광측정법을 이용하여 측정하였다. 또한 북극 하천시료를 제외한 모든 시료에 대해 서울대학교 농생명과학공동기기원 (NICEM)에서 ICP-OES(iCAP 7400 Duo, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA)를 이용하여 규소 농도를 측정하여 색도계를 이용해 측정한 결과와 비교하였다. 북극 하천 시료는 한국기초과학연구원(KBSI)에서 ICP-AES(Optima 4300DV, PerkinElmer, Norwalk, CT, USA)를 이용하여 규소 농도를 측정한 후 색도계 측정값과 비교하였다.

색도계 및 ICP-OES로 얻은 측정치를 비교하기 위해, 동일 온대하천시료 분석의 경우 simple t-test 방법을 이용하였으며, 색도계 측정치와 ICP-OES 측정치 간 비교를 위해서는 두 집단에 대한 Student's t-test를 사용하였다. 이 연구에 활용한 모든 통계적 분석은 Microsoft Office Excel 2013 프로그램(Microsoft, Seattle, WA, USA)를 사용하여 진행하였다.

백운산 북문골 계류수 시료의 pH는 pH미터(Metrohm 827 pH lab, Herisau, Switzerland)로, 주요 이온(Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) 농도를 이온 크로마토그래피(Dionex ICS-1000, Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, UK)를 사용하여 측정하였다. 또한 해당 시료 내 용존 유기 탄소의 농도를 측정하기 위해 총 유기탄소 자동 분석기(Shimadzu TOC-Vcph, Shimadzu, Kyoto, Japan)을 이용하여 측정하였다.

III 연구 결과

3.1 메타규산염 수용액 1회 결빙에 따른 농도 변화

메타규산염 수용액 시료 15ml에 대해 1회 결빙 실험을 시행한 결과 저농도 ($0.5 \sim 1.9 \text{ mg-Si L}^{-1}$)에서는 결빙 이후 해동시 원래 농도에 비해 색도계로 측정한 용존 이산화규소 농도가 약 83%~100%까지 감소하였다. 그러나 상대적으로 고농도 시료 ($3.7 \sim 11.7 \text{ mg-Si L}^{-1}$)에서는 결빙 이후 해동시에도 용존 규소의 농도가 결빙 전 시료의 농도와 유사한 수치를 나타냈다(Fig. 5a).

위의 실험과 더불어 메타규산염 수용액의 결빙 실험에서 급격하게 농도 변화가 일어나는 초기 기간에 대해 3 회 반복한 시료를 이용하여 시간 해상도를 높인 실험을 진행하였다(Fig. 5b). 그 결과 상대적으로 농도가 높은 $11.7 \text{ mg-Si L}^{-1}$ 시료와 2.3 mg-Si L^{-1} 시료의 경우 결빙기간이 지속되어도 초기농도에 비해 변동폭이 매우 작으나, 상대적으로 낮은 농도에 속하는 0.5 mg-Si L^{-1} 시료와 0.9 mg-Si L^{-1} 시료의 경우 결빙 후 1 주만에 초기 농도에 비해 약 77%~100% 감소하여, 최대 11 주에 걸쳐 진행된 실험과 같은 경향을 보였다. 또한 결빙 후 2 주, 4 주 후에도 $11.7 \text{ mg-Si L}^{-1}$ 시료와 2.3 mg-Si L^{-1} 시료는 농도의 변화가 거의 없었다.

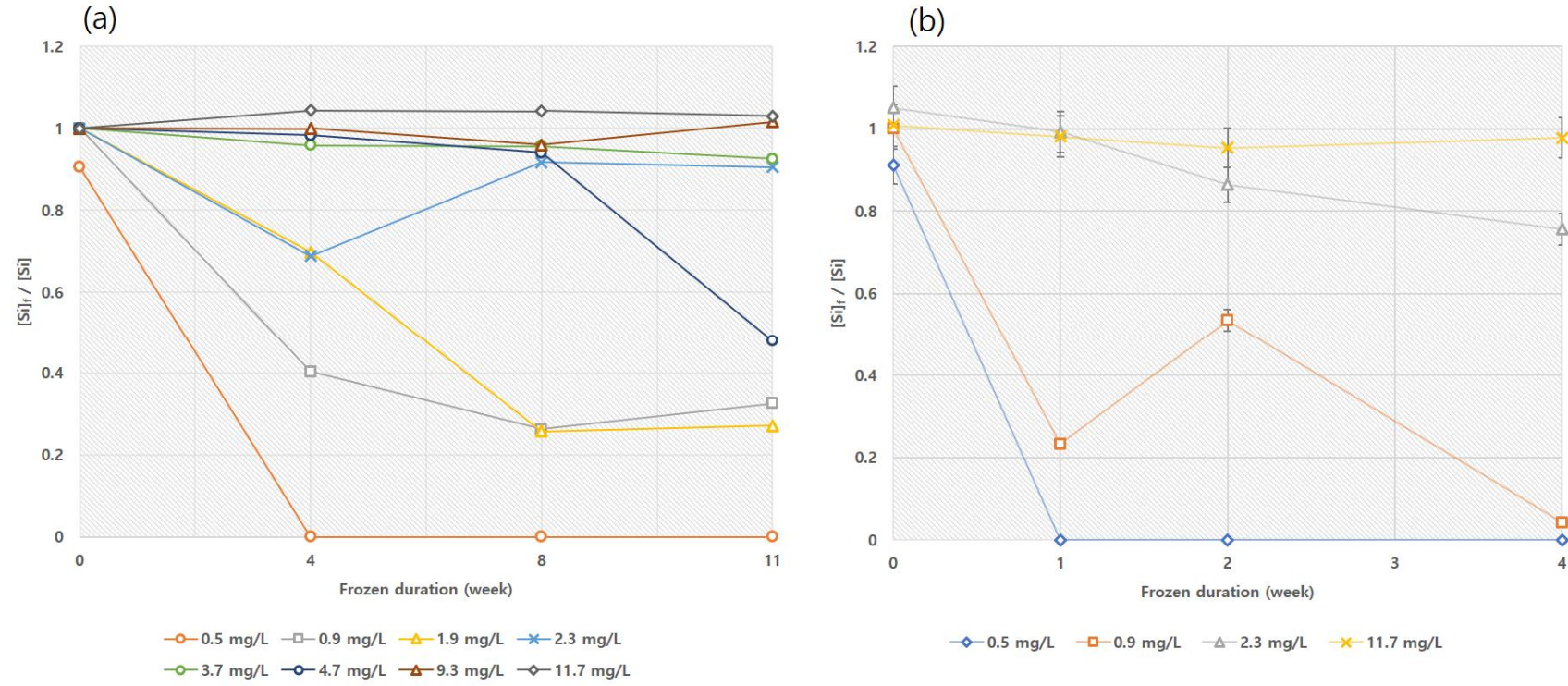


Fig. 5. Comparison of dissolved silicon proportion in metasilicate solutions with different silicon concentration after "1-time freeze" experiment. The samples were frozen (-24°C) for (a) 4~11 weeks and thawed, and (b) for 1~4 weeks and thawed. The $[Si]_f$ and $[Si]$ denote the concentration of dissolved Si in the frozen and thawed solution and unfrozen reference solution, respectively. The error bars in (b) are standard errors.

3.2 메타규산염 수용액 결빙-해동 반복실험 시 농도 변화

메타규산염 수용액 약 15 mL에 대해 3가지 종류의 농도를 (0.5 , 4.7 , 11.7 mg-Si L^{-1}) 대상으로 결빙-해동 반복 실험을 시행한 결과(Fig. 6), 0.5 mg-Si L^{-1} 시료에서 실험 지속기간이 증가함에 따라 결빙 시료 내 용존 규소의 농도가 최대 100%까지 감소하였으며, 1회 결빙 실험과는 달리 4.7 mg-Si L^{-1} 시료에서도 실험 지속기간이 증가함에 따라 결빙 시료 내 용존 규소의 농도가 최대 약 83.4%까지 감소하였다. 그러나 11.7 mg-Si L^{-1} 시료의 경우 1회 결빙실험과 결빙-해동 반복실험에서 모두 실험 지속시간과 관계없이 결빙 시료의 농도가 일정하게 유지되었다.

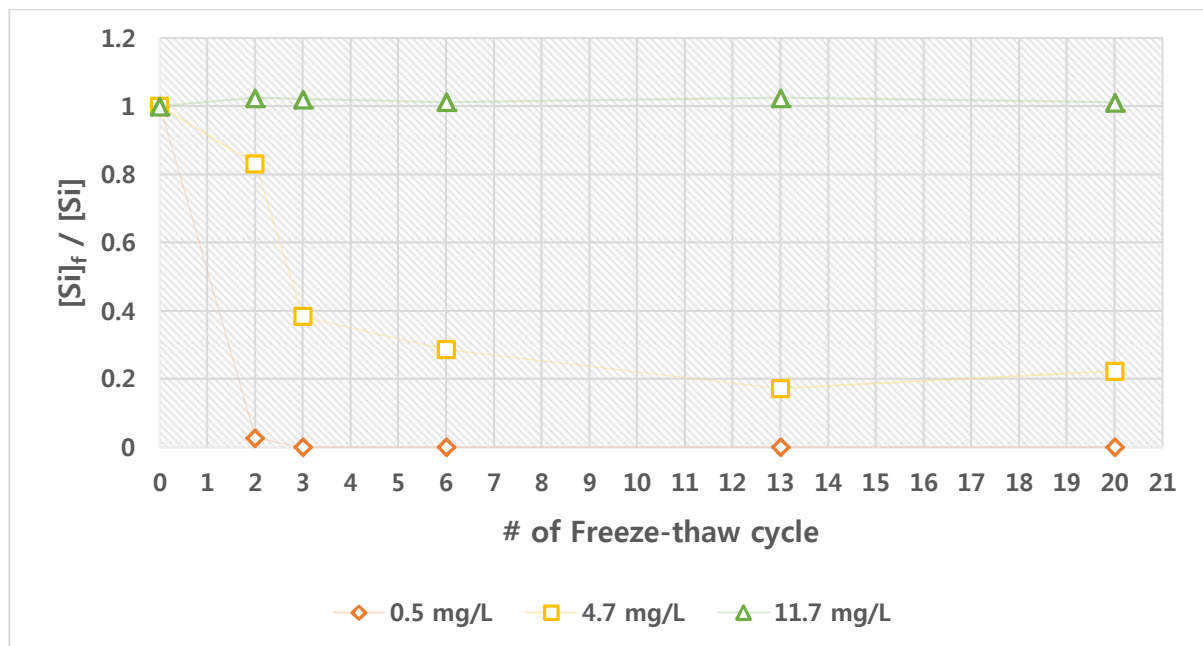


Fig. 6. Proportion of dissolved Si in metasilicate solution samples after "Freeze-thaw cycle" experiment for 2–20 cycles (see Methods). One "Freeze-thaw cycle" comprises two days of freezing (-24°C) and two days of thawing (25°C) within 4 days. $[\text{Si}]_f$ and $[\text{Si}]$ denote the concentrations of silicic acid in the frozen experimental solution and unfrozen reference, respectively.

3.3 온대 산림 하천 시료 내 규소 농도의 결빙에 따른 변화

3.3.1 매 주 채취된 온대 산림 하천 시료를 대상으로 한 결빙 실험

2015년 1월부터 2017년 7월까지 일주일에 한 번씩 채수 후 여과 과정을 거쳐 냉동(-24°C)한 백운산 시료를 실온(25°C)에서 해동 후 규소 농도를 색도법으로 측정했을 때, 전체 분석시료 120개 중 45개(약 38%)에 해당하는 시료에서 결빙 이후 색도계 측정치가 각 시료의 최초 측정치 대비 10%이상 감소하였다(Fig. 7).

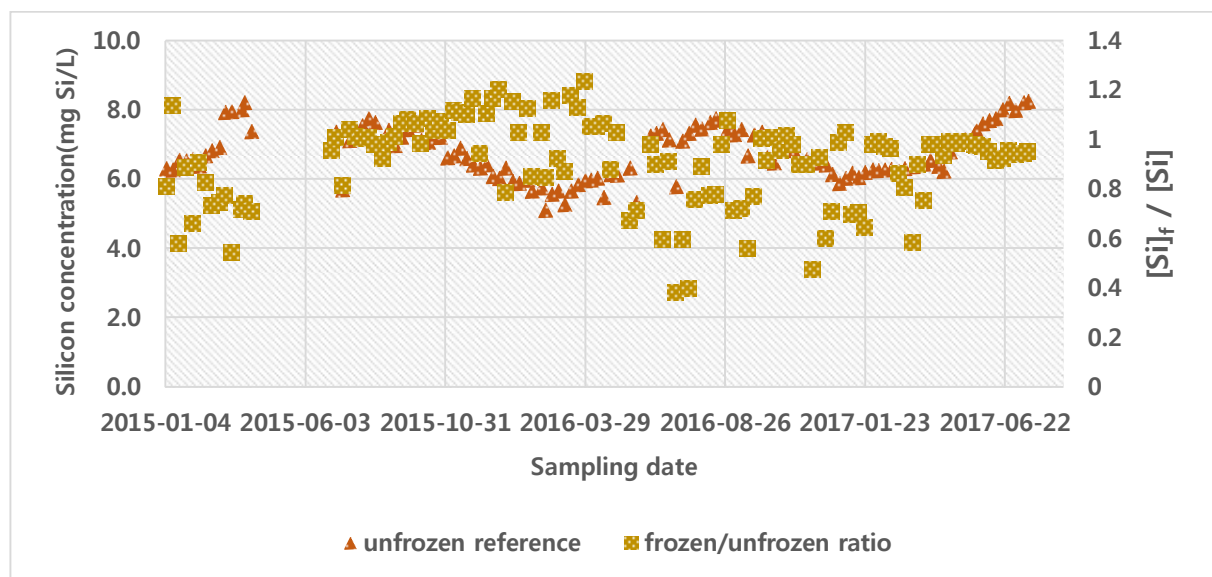


Fig. 7. Proportion of dissolved Si in temperate forest stream water samples after freezing compared with unfrozen references (gold box). The actual concentrations of Si of each sample are presented as in red triangle. $[\text{Si}]_f$ and $[\text{Si}]$ denote the concentrations of silicon in the frozen stream sample and unfrozen reference, respectively. Each dot denotes every single stream sample used in this experiment, and the "unfrozen reference" is the $[\text{Si}]$ measured by colorimeter after collection without freezing.

3.3.2 고위도 지역 시료에 대한 결빙 실험

Table 2. Concentration of dissolved silicon in boreal samples

Sample No.	place	status	Sample ID	depth(cm)	Dissolved silicon (mg/L)
1	Alaska	liquid	TU 1-8	129-151	4.8
2	Alaska	liquid	TU 4-8	120-152	4.6
3	Alaska	liquid	IT 2-7	87-112	3.1
4	Alaska	liquid	IT 2-8	112-138	2.7
5	Alaska	liquid	IT 2-9	138-157	4.6
6	Siberia	frozen	Ice wedge	-	0.4

- Concentration of all samples were measured by colorimeter.

온대하천시료, 메타규산염 수용액과 동일하게 한대지방에서 취득한 시료를 각각 냉동고에서 1 주와 2 주간 결빙한 결과 모든 시료에서 결빙이 지속됨에 따라 초기 액체상태의 시료(Table 2)에 비해 색도계로 측정할 수 있는 규소의 농도가 감소하였다. 채취 지형 별로 비교할 경우 결빙 2 주 후 tussock 지형의 시료들이 약 87%, inter-tussock 지형의 시료들이 약 50.8~76.1%, 얼음 켜기 시료가 약 30.5% 감소하였다(Fig. 10).

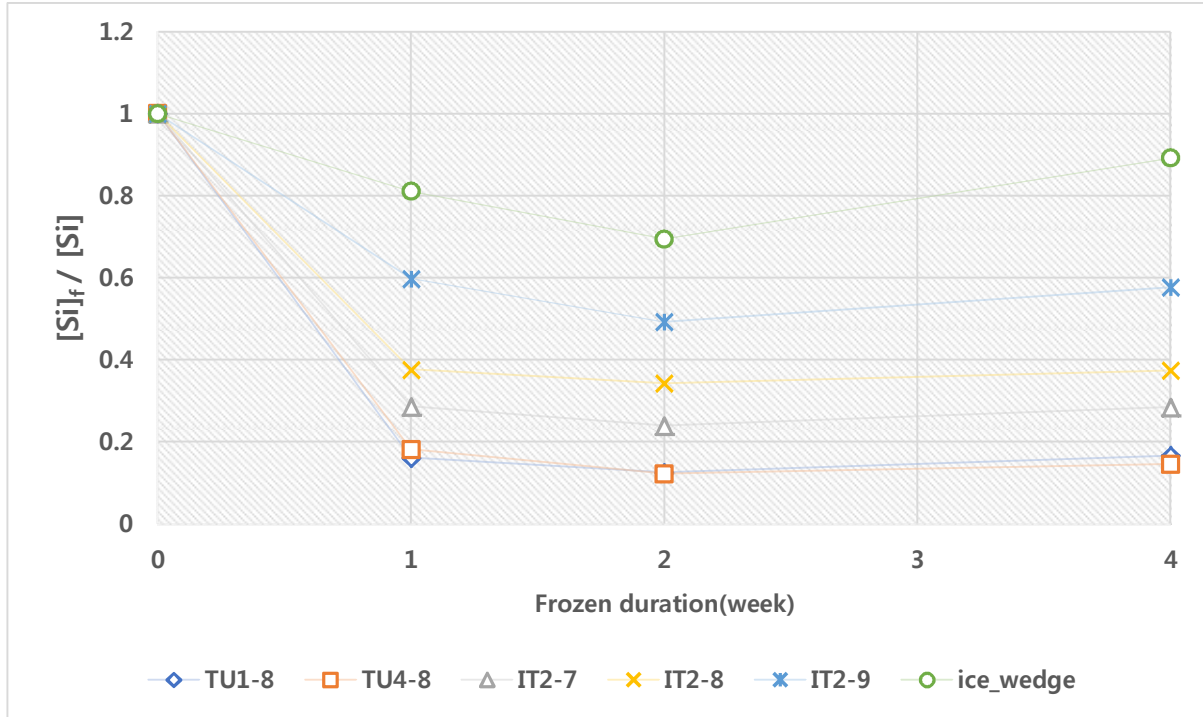


Fig. 8. Proportion of dissolved silicon concentration in the frozen samples from boreal region (permafrost soil solution and thawed ice wedge) with unfrozen references vs. frozen duration. Permafrost samples were collected from Alaska, USA and ice wedge sample was collected from Siberia, Russia. $[Si]_f$ and $[Si]$ denote the concentrations of silicon in the frozen stream sample and initial unfrozen reference, respectively. TU 1–8 and TU 4–8 were taken from tussock, and IT 2–7, IT 2–8, IT 2–9 were taken from inter–tussock of Alaska.

3.4 색도계 측정값과 ICP-OES 측정값의 비교

3.4.1 온대 산림 하천 시료 및 메타규산염 수용액 1 회 결빙-해동 실험 비교

백운산 북문골 계류수 냉장시료의 용존 규소 농도를 색도법을 이용하여 측정하고, 이 시료들을 냉동 후 해동시킨 다음 용존 규소 농도를 색도법과 ICP-OES 를 이용하여 측정 후 비교한 결과 11 개 시료 중 6 개에서 냉장시료의 색도계 측정치와 냉동시료의 ICP-OES 측정값이 15% 이내의 차이를 보였다(Fig. 9). 그러나 냉동 후 해동시킨 시료에 대한 색도계 측정치와 ICP-OES 측정치를 비교할 경우 11 개 시료 중 3 개 시료(2016 년 7 월 11 일, 7 월 18 일, 12 월 12 일에 채수된 시료)에서 색도계 측정치가 ICP-OES 에 비해 약 35.6~56.5% 감소하였으며, 이는 다른 시료들의 증감폭과 통계적으로 유의한 차이를 나타냈다(p -value < 0.001). 이와 더불어 일부 시료의 경우 (2015 년 1 월 19 일, 3 월 16 일, 3 월 27 일) 냉동시료를 ICP-OES 로 측정했을 때는 다른 시료들과 달리 냉장시료를 색도계로 측정했을 때에 비해 약 30.5%~34.8% 작은 측정값을 나타냈으며, 감소폭이 나머지 시료에 비해 통계적으로 유의하게 큰 것을 확인하였다(p -value < 10^{-4}).

그러나 특정 하천시료를 결빙기간을 다르게 하여 측정하거나 메타규산염 수용액을 측정할 경우 위 결과와 달리 색도계와 ICP-OES 에서 얻은 측정값 간 차이가 거의 없었다. 백운산 하천시료의 경우 색도계 값에 비해 ICP-OES 측정값이 약 2~3% 증가했으며, 메타규산염 용액의 경우에도 1 회 결빙한 0.5 mg-Si L^{-1} 시료를 제외하고는 (0.5 mg/L-0w , 0.5 mg/L - 4w) 실험의 종류와 상관없이 -12%~+8% 내외의 차이를 보였다(Fig. 10).

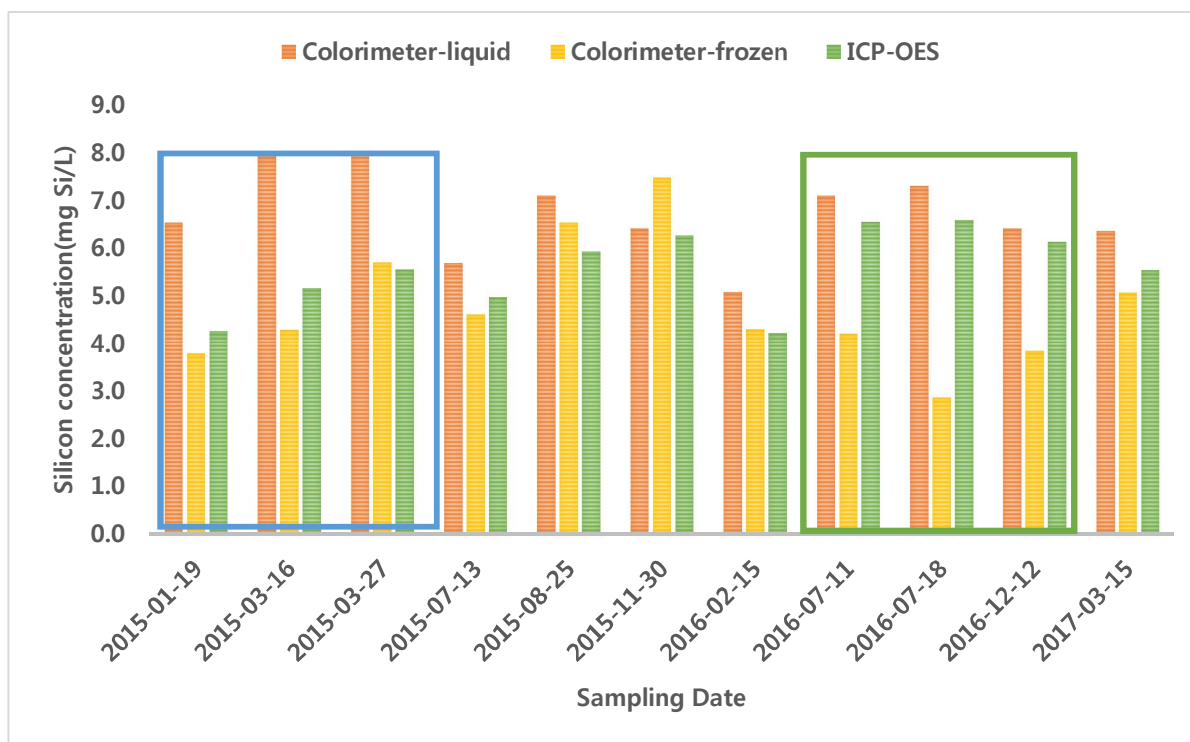


Fig. 9. Silicon Concentration of the temperate forest stream samples from Mt. Baekwoon measured by colorimeter and ICP–OES. Unfrozen references were measured by colorimeter, and frozen samples were measured both by colorimeter and ICP–OES. "Colorimeter–liquid" indicates unfrozen references measured by colorimeter, "Colorimeter–frozen" indicates measurement of frozen samples by colorimeter, and "ICP–OES" indicates measurement of frozen samples by ICP–OES. Blue box highlights samples whose concentration of frozen samples measured by ICP–OES dramatically decreased comparing with colorimeter measurement for unfrozen reference, and green box highlights samples whose concentration of frozen samples measured by colorimeter dramatically decreased comparing with colorimeter measurement for unfrozen reference.

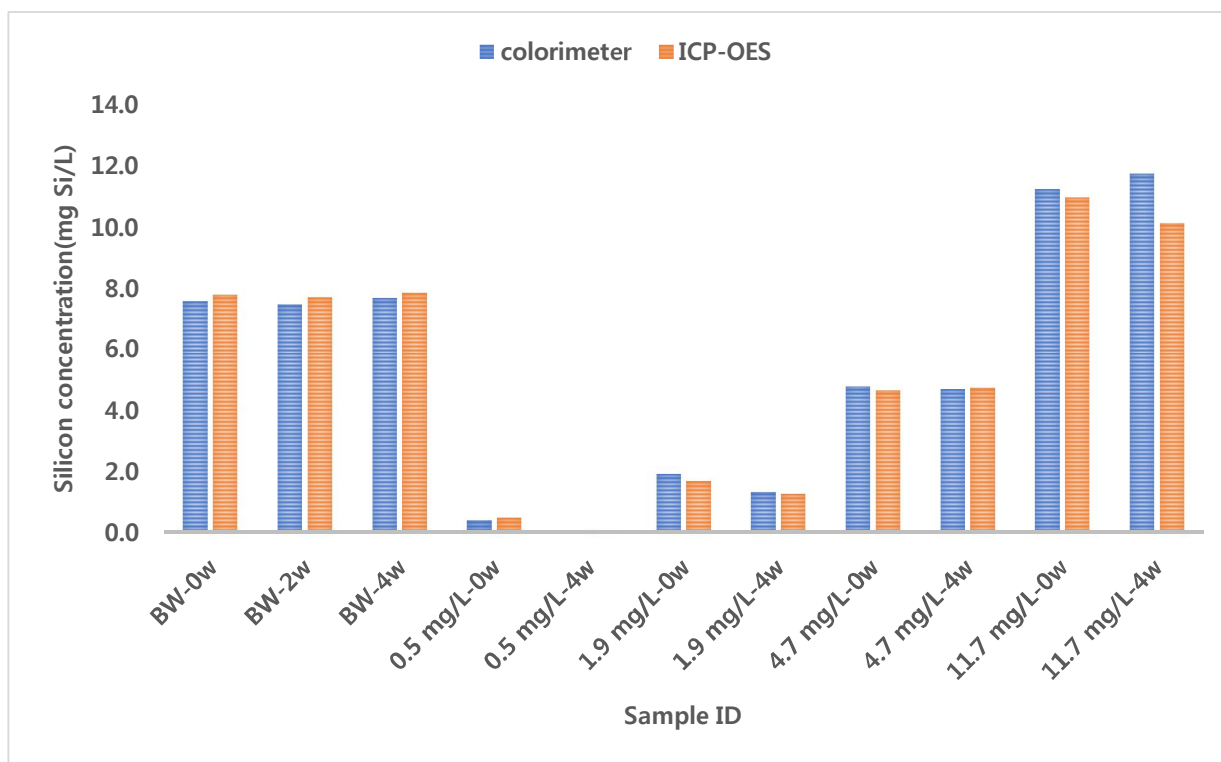


Fig. 10. Comparison of silicon concentration of thawed solution of frozen temperate forest stream samples and frozen metasilicate solutions measured both by colorimeter and ICP-OES. The first 3 samples depicted in the graph indicate the homogeneous stream samples from Mt. Baekwoon, and others indicate metasilicate solution used in "1-time freeze" experiment.

3.4.2 고위도 지방 시료 실험

영구 동토층 시료 내 토양수나 얼음 썰기 시료 내 용존 규소 농도를 측정한 결과 얼음썰기 시료를 제외한 모든 시료들에서 색도계와 ICP-OES 의 측정치가 1.6~15.4% 정도의 차이를 나타냈다(Fig. 11).

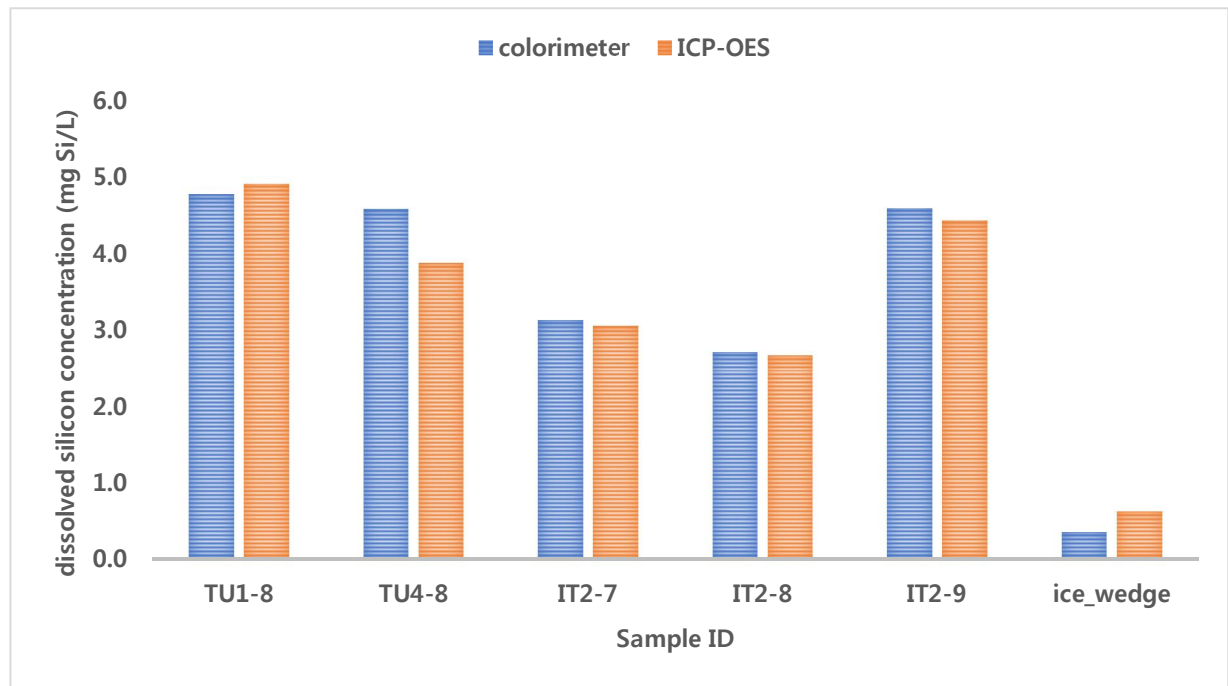


Fig. 11. Silicon concentration of soil solutions in permafrost region of Alaska, USA and thawed ice wedge from Siberia, Russia. Silicon concentration for all samples depicted in the graph were measured both by colorimeter and ICP-OES. TU 1-8 and TU 4-8 were taken from tussock, and IT 2-7, IT 2-8, IT 2-9 were taken from inter-tussock of Alaska.

그러나 한대 시료들을 모두 1 주일과 2 주일 동안 결빙한 후 해동하여 ICP-OES 와 색도계로 규소 농도를 측정한 결과, 두 방법으로 측정한 규소 농도의 변화추이가 달랐다. 결빙 후 해동한 시료들을 색도계로 측정하였을 때는 결빙 2 주 후 냉장 시료 농도에

비해 약 30.5–87.6%이 감소한 반면, ICP–OES 로 측정하였을 때는 결빙 1 주 후에도 상대적으로 색도계에 비해 감소율이 작았다(Fig. 12). 전체 6 개 시료 중 농도가 상대적으로 매우 낮은 얼음째기 시료를 제외하면 영구 동토층 시료 중 3 개에서는 냉장시료 농도에 비해 22% 이내의 감소치를 보였고, 나머지 2 개 시료에서도 약 53.6~65.7%의 감소율을 보였다(Fig. 12).

이러한 경향은 북극다산과학기지 부근에서 채취한 하천수에서도 유사하게 나타났는데, 색도계와 ICP–AES 로 측정치를 비교한 총 45 개의 시료 중 약 29%에 해당하는 13 개의 시료에서 두 가지 측정방법의 차이가 최소 93%에서 최대 1758%까지 발생하였으나, 이 시료들에 대한 실제 규소 농도 측정치는 ICP–OES 측정치 기준 $0.1\sim1.7\text{ mg-Si L}^{-1}$ 이므로 이러한 낮은 수준 수치의 증감률을 비교하는 것은 과다추정의 위험이 있다. 또한 모든 시료들의 측정치를 비교했을 때 ICP–AES 측정치가 색도계 측정치보다 크거나 같았다(Fig. 13).

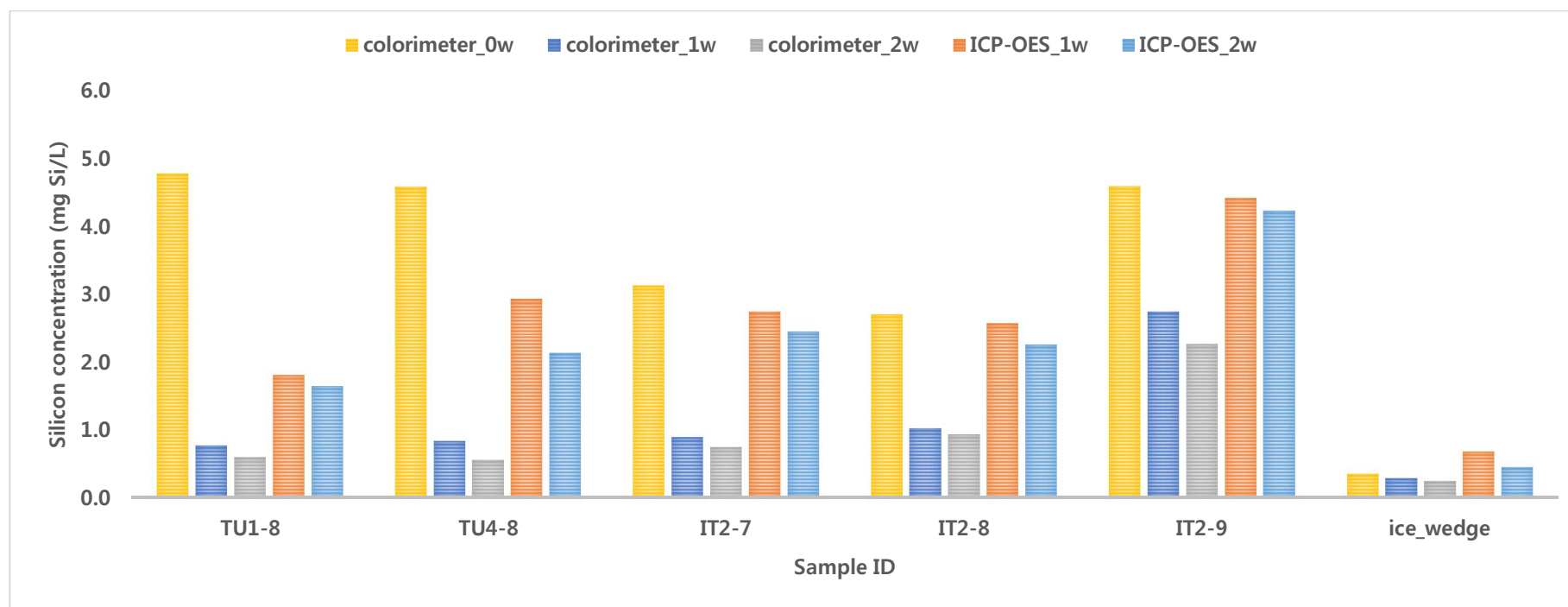


Fig. 12. Silicon Concentration of soil solution in permafrost region, Alaska and thawed ice wedge from Siberia, Russia with various duration of freezing period. In this experiment, samples were unfrozen and measured by colorimeter (yellow bar), frozen for 1 week and measure by colorimeter (blue bar), frozen for 2 weeks and measure by colorimeter (gray bar), frozen for 1 week and measure by ICP-OES (orange bar), and frozen for 2 weeks and measured by ICP-OES (skyblue bar). TU 1-8 and TU 4-8 were taken from tussock, and IT 2-7, IT 2-8, IT 2-9 were taken from inter-tussock of Alaska.

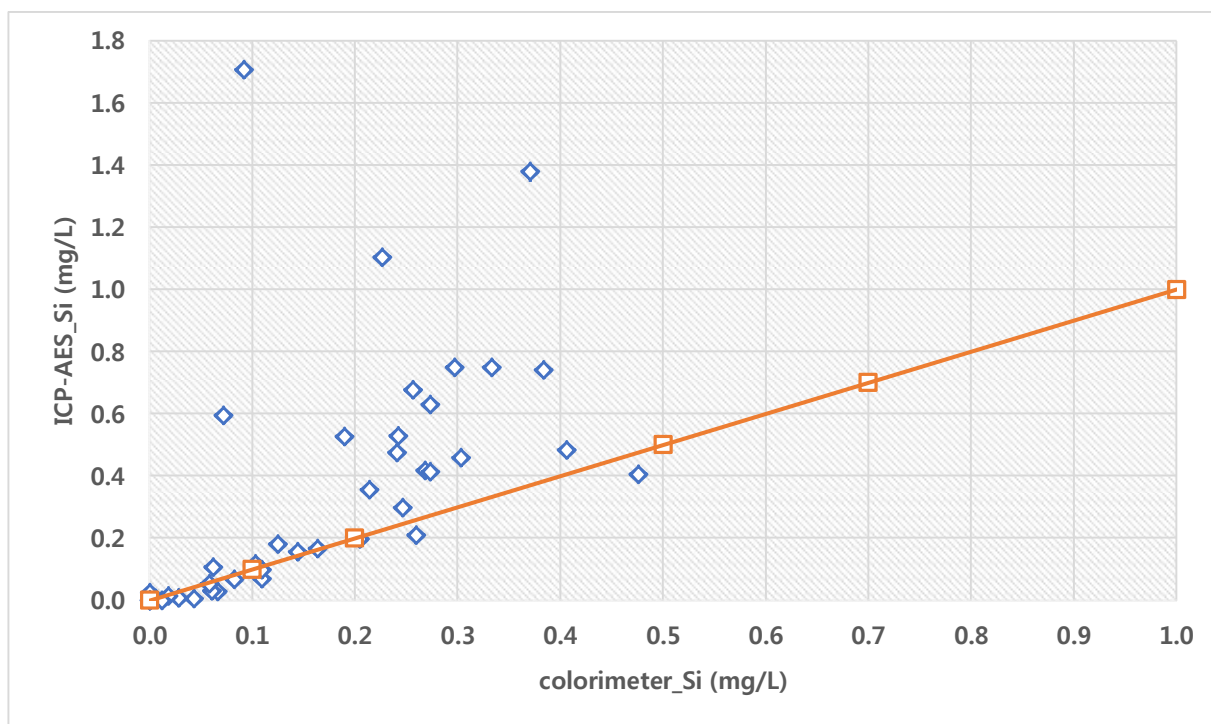


Fig. 13. Comparison between dissolved silicon concentration of stream water samples measured by ICP–AES and colorimeter. All samples indicated in this figure were obtained from Svalbard, Norway by Earth & Environmental Research Center of Korea Basic Science Institute on July 2015.

IV 토의

4.1 결빙이 메타규산염 수용액 내 단형체 규소의 농도에 미치는 영향

메타규산염 수용액을 이용한 1회 결빙실험의 결과는 $0.5 \sim 1.9 \text{ mg Si L}^{-1}$ 에 이르는 상대적으로 저농도 용액에서는 결빙이 용액 내 규소의 형태를 변화시킨다는 것을 암시한다. 즉, 단형체의 용존 규소 농도만 측정할 수 있는 색도계 측정치가 변한다는 것은 용액 내에 단형체 이외의 다른 형태의 규소가 존재할 수 있음을 의미한다. 열역학적인 관점에서, 단형체의 규소가 중합체로 변하기 위해서는 규소 용액 내에서의 과포화 현상이 일어나야 한다(Dietzel, 2005). 식 (1)에 나타난 대로, 용액 내에서 규소가 존재하는 형태인 Si(OH)_4 의 용해도는 이 연구에서 활용한 시료의 온도범위인 $0 \sim 25^\circ\text{C}$ 에서 온도에 대한 함수로 나타낼 수 있다. 용해도 계산에 사용되는 용해도 상수(식 4 참조)는 용액의 온도가 25°C 에서 0°C 로 감소할 때 $53.8 \text{ mg-Si L}^{-1}$ 에서 $31.4 \text{ mg-Si L}^{-1}$ 로 감소한다(Rimstidt and Barnes, 1980)

$$K_{\text{SiO}_2} = [\text{Si(OH)}_4] \gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \dots (4)$$

(K_{SiO_2} : Solubility constant of SiO_2 , $[\text{Si(OH)}_4]$: concentration of silicic acid in aqueous solution, $\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$: activity coefficient of silicic acid)

용해도상수 측면에서만 보면 이 연구에서 사용한 용액의 최대 농도는 $11.7 \text{ mg-Si L}^{-1}$ 로 결빙이 시작되는 온도인 0°C 에서도 모두 불포화상태에 존재하며 중합체로 변할 수 있는 양이 존재하지 않으나, $0.5 \sim 1.9 \text{ mg-Si L}^{-1}$ 농도의 메타규산염 수용액의 경우 결빙에 의해 색도계로 측정가능한 규소의 농도가 최대 100%까지 감소하였다(Fig. 6). 규소의 중합반응은 용액이 얼 때 얼음이 생성되며 물 분자가 용질과 분리되면서 잔존하는 규

소가 과포화되는 현상으로 추정할 수 있다(Dietzel, 2005). 이와 같은 현상은 Dietzel(2005)이 실행한 규소 표준용액을 활용한 결빙실험과는 다른데, 기존 연구에서는 실험에 사용한 규소 용액의 농도가 증가할수록 중합체로 변한 규소의 비율이 증가하였으나, 이 연구에서는 반대로 용액 내 규소 농도가 낮을수록 중합체로 변하는 규소의 비율이 증가하였다. 이러한 현상이 발생한 이유는 용액 내에서 얼음이 생성될 때 물 분자와 분리되어 중합되는 규소의 비율이 농도가 낮아질수록 증가하고, 해동 후에도 단형체 형태로 분리되지 못한 규소가 지속적으로 용액에 남아있기 때문인 것으로 추정된다.

4.2 결빙이 하천 또는 토양수 내 용존 규소 농도에 미치는 영향

결빙되지 않은 백운산 하천 시료의 용존 규소 농도는 약 $5.3\sim 8.3\text{ mg-Si L}^{-1}$ 범위에 존재하는데(Fig. 7), 비슷한 농도의 메타규산염 수용액과 달리 동일하게 1회 결빙하였음에도 불구하고 실험에 사용한 하천 시료 중 약 38%에서 단형체 용존 규소의 농도가 10% 이상 감소하였다(Fig. 7). 이러한 현상은 고위도지방 시료에서도 나타났는데, 유사한 농도의 메타규산염 수용액이 결빙하지 않던 농도인 $3.1\sim 4.8\text{ mg-Si L}^{-1}$ 범위의 시료도 결빙작용을 거친 후에는 색도계로 측정된 규소 농도가 감소하였다(Fig. 10). 이는 메타규산염 수용액에 존재하지 않고 자연기원 시료에만 존재하는 요소가 단형체 용존 규소 농도의 감소에 영향을 끼친다는 것을 암시한다.

기존 연구에 따르면, 결빙 시 용액 내 생성되는 얼음은 남아있는 용액 내에 용해된 금속 이온의 농도를 높이며, 이는 규소 중합체의 용해도 감소를 일으키는 요인이 된다(Marshall and Warakowski, 1980). 이 효과는 용해된 금속 이온의 종류에 따라 달라지며, 전하가 걸리지 않은 규산에 대해 이온강도(ionic strength)가 증가함에 따라 감소하는 활성계수($\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$)로 인해 효과가 감소할 수 있다. 그러나 백운산 온대하천 시료의 경우, 앞에서 언급된 절대적 규소 농도나 주요 양이온과 음이온 농도, 결빙일, 용존 유기탄소 농도 중 어느것도 결빙 과정에서 생성되는 규소 중합체의 농도와 통계적으로 유의한 수준의 관련성을 가지지 않는다(Appendix Fig. 1, Appendix Fig. 2).

고위도 지방 토양수나 하천 시료의 경우 지속적으로 누적된 결빙효과로 인해 시료 내 존재하는 규소의 많은 부분이 색도계로 측정할 수 없는 형태의 고분자 형태로 존재할 것으로 예상할 수 있다. 그 이유는 이 연구에 사용된 모든 토양수 시료는 영구동토층 지역의 활성층(Active layer) 아래에서 채취된 토양을 여과하였으므로 영구 동토층이 생성된 이래 지속적으로 결빙되었을 것으로 추정되기 때문이다. 기존 연구에 따르면 알

래스카 지방의 영구 동토층은 방사성 동위원소를 활용한 연대추정 기법을 사용할 경우 최대 약 9000년 정도 전에 생성된 것으로 추정되므로(Jorgenson et al, 2001) 토양수 내에는 색도계나 ICP-OES로 측정할 수 없는 형태의 규소 중합체가 누적되었을 수 있다. 이러한 추정은 북극다산과학기지 주변 하천에서도 가능한데, 영구동토층과 마찬가지로 다수의 결빙과 해동으로 인해 하천수 내에 색도계나 ICP-OES로 측정할 수 없는 형태의 규소 중합체가 축적되었을 것으로 추정할 수 있다.

4.3 시료의 결빙이 색도계 및 ICP-OES 규소 농도 측정치 차이에 미치는 영향

색도계와 ICP-OES 측정치를 비교할 경우, 메타규산염 수용액은 결빙이 두 가지 측정방법으로 잰 용존 규소의 농도에 차이를 유발하지 않았으나, 온대하천시료와 영구동토층 토양수 및 얼음째기 시료의 경우 결빙이 일어날 경우 ICP-OES 측정값이 색도계에 비해 상대적으로 큰 것을 관찰하였다. 이와 더불어, 사전에 이미 여러 회의 결빙 이력이 존재할 것으로 추정되는 북극의 하천수 시료는 이 연구에서의 결빙 이력이 없음에도 불구하고 ICP-OES 측정치가 색도계 측정치에 비해 더 컸다. 이 연구에서 나타난 결과들을 종합해보면, 실험실 내에서 생성된 메타규산염 시료와, 자연적으로 생성된 시료(온대 산림하천 시료, 고위도 지방 시료)는 결빙 이력이 존재할 경우 색도계 및 ICP-OES로 측정한 시료 내 규소 농도 차이 발생 여부가 다른 것으로 해석할 수 있다.

이러한 현상이 나타나는 이유에 대해 고찰해보면, 우선 두 종류의 시료 내에 용해된 규소 이외의 다른 물질들의 종류 및 농도가 다른 점을 들 수 있다. 메타규산염의 경우 sodium metasilicate nonahydrate를 초순수에 용해하였으므로 해당 수용액 내에 존재하는 물질은 규소와 소듐이 전부이다. 그러나 이를 제외한 다른 시료들의 경우 주요 양이온, 음이온을 비롯하여 DOC와 미량의 금속 이온 등 메타규산염 수용액 내에 존재하지 않는 다양한 물질들이 용해되어 있으므로, 비록 이번 연구에서 직접적으로 연관성을 밝혀내지는 못했으나(Fig. A1, Fig. A2) 이러한 요소들은 결빙으로 인해 규소 포화도가 증가할 경우 중합과정을 통해 규소와 결합하여 복합체를 형성할 수 있으므로 반복되는 결빙-해동 과정에서 순수한 규소 용액과는 차이를 일으킬 가능성이 존재한다(Iler, 1979; Hann, 1993). 따라서 온대산림하천 시료 및 고위도 지방 시료의 이 같은 특징은 메타규산염 수용액에 비해 결빙 시 시료 내 색도계로 측정할 수 없는 형태의 규소 함유

물질이 더 많이 존재할 가능성을 추정할 수 있게 한다.

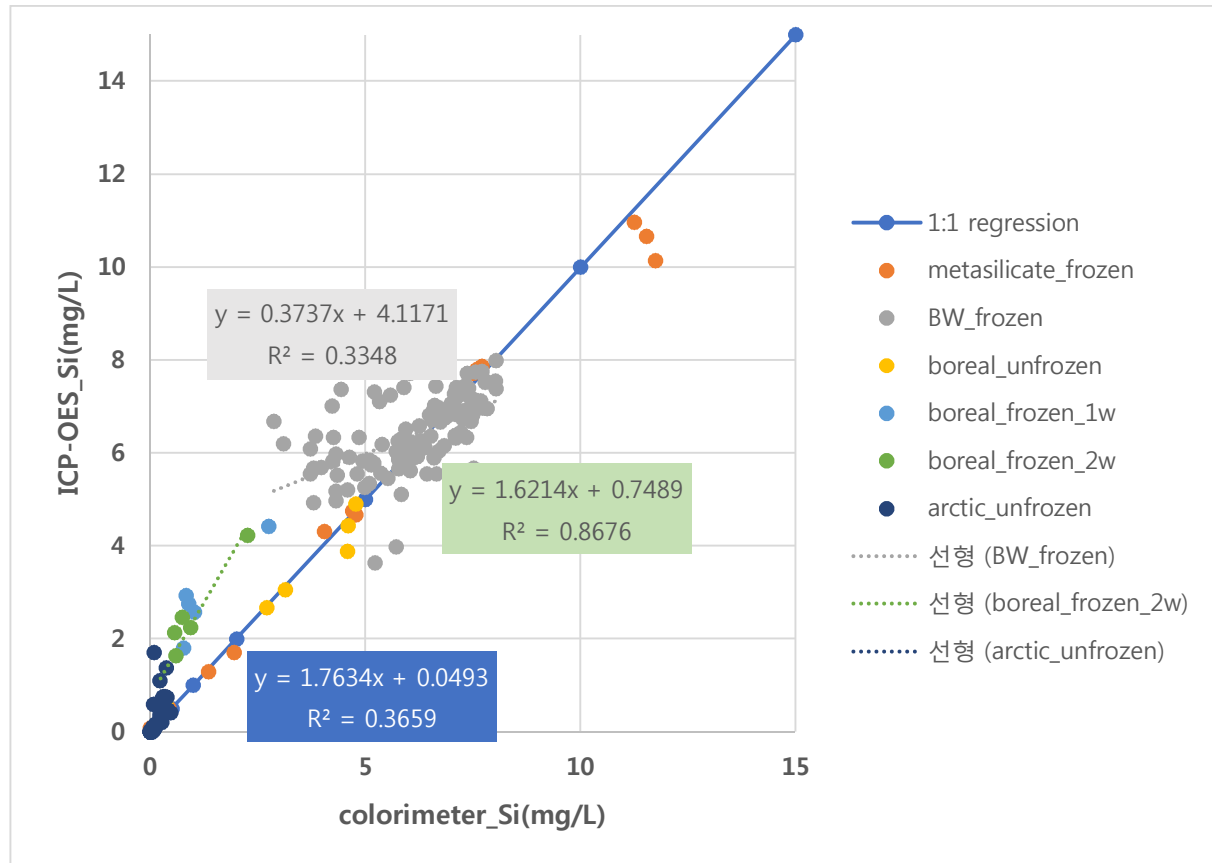


Fig. 14. Comparison between dissolved silicon concentration of all samples used in this research measured by ICP–AES and colorimeter. Samples labeled with “metasilicate” indicate the metasilicate sample, those labeled with “boreal” indicate the permafrost soil solution and ice wedge, those labeled with “arctic” indicate the streamwater sample from arctic region, and those labeled with “BW” indicate streamwater sample from temperate forest stream of South Korea.

4.4 하천 용존 규소 농도와 전 지구적 탄소 순환

대기 중 이산화탄소를 흡수하는 중요한 기작에 육상 생태계에서의 화학적 풍화가 포함되는데, 이 화학적 풍화에는 탄산염 풍화와 규산염 풍화가 포함된다(Suchet, 2003). 이 두 종류의 풍화로 인해 소모되는 이산화탄소의 양을 합친 값이 화학적 풍화로 인해 소모되는 대기 중 총 이산화탄소 양인데, 하천을 통해 유출되는 용존 규소의 양이 과소평가되면 이는 규산염 풍화로 인해 소모되는 대기 중 이산화탄소의 양을 과소평가하는 것으로 이어질 수 있다.

이와 더불어 대기 중 이산화탄소를 흡수하는 또 다른 기작으로 생물학적 펌프(biological pump) 작용이 있다. 생물학적 펌프 작용은 해양 내 규조류가 생물학적 구조를 형성하는 과정에서 광합성 작용을 통해 용해된 규소와 대기 중 이산화탄소를 결합하는 과정이다. 특히 이러한 과정은 위도가 높아질수록 활발해 지는 것으로 알려져 있는데(Treuger, 2018), 만약 고위도 지방(한대, 극지)의 하천에서 해양으로 유출되는 규소의 양을 과소평가할 경우 생물학적 펌프 작용으로 인해 대기에서 해양으로 이동하는 이산화탄소의 양도 과소평가하는 것으로 이어질 수 있다.

이러한 두 가지 측면에서 평가하자면, 하천에서 해양으로 유입되는 규소의 양을 과소평가하는 것은 결국 기권에서 수권으로 이동하는 이산화탄소의 양을 과소평가하는 것으로 이어져 전 지구적 규모의 탄소 순환에 대한 정량적 분석에 오차를 일으킬 수 있다. 이 연구에서 사용한 여러 종류의 자연시료(온대하천시료, 영구동토층 내 토양수 시료)에서 인위적 결빙실험을 통해 규소 농도가 감소할 수 있는 가능성을 확인하였고, 고위도 지역 하천시료에서는 사전에 이미 누적된 것으로 추정되는 결빙효과로 인해 매우

낮은 수준의 용존 규소 농도가 색도계 및 ICP-OES 로 측정되는 것으로 추정되므로, 향후 이러한 현상을 고려하여 고위도 지역의 시료 내 용존 규소의 농도 측정의 정확도를 향상시킬 수 있는 전처리법을 개발 및 측정시 적용할 필요가 있다.

V 결론

결빙으로 인해 생성 가능성이 있는, 색도계로 측정 불가능한 형태의 규소 농도와 용액 내 비율을 분석하기 위해 메타규산염 수용액과 온대 산림 하천 시료, 고위도 지역의 영구 동토층 및 얼음 켜기 시료를 결빙 후 해동하여 규소 농도에 대한 색도계 및 ICP-OES 측정치를 비교하였다. 이와 더불어 북극다산기지 근방의 하천수 시료의 용존 규소 농도를 다른 시료들과 마찬가지로 색도계와 ICP-OES 로 측정하여 그 값을 비교하였다. 메타규산염 수용액의 경우 1 회 결빙시 $0.5 \sim 1.9 \text{ mg-Si L}^{-1}$ 에서 색도계로 측정할 수 없는 형태의 규소 농도가 증가했으며, 결빙-해동 반복실험에서는 시료의 농도가 감소할수록 결빙일이 증가함에 따라 색도계로 측정할 수 없는 형태의 규소 농도가 1 회 결빙-해동에 비해 더 급격하게 증가하였다. 고위도 지역 시료의 경우 최초 측정시에는 색도계와 ICP-OES 측정치 간의 차이가 거의 나지 않았지만, 결빙기간이 길어짐에 따라 냉장상태에 비해 측정농도가 감소하였으며, 특히 ICP-OES 에 비해 색도계에서 이러한 현상이 더 뚜렷하게 나타났다. 이러한 경향은 실험실에서 결빙작용이 일어나지 않았던 북극다산과학기지 근방 하천수 시료에서도 유사하게 나타났다.

이와 같은 실험결과는 결빙이력이 존재하는 액체시료의 규소를 측정할 때 현재 널리 사용되는 색도계나 ICP-OES 모두 시료 내 용존 규소의 농도를 정확하게 측정하지 못할 수도 있음을 의미한다. 이는 특히 매년 결빙이 일어나는 한대 • 극지 하천에 용해된 규소 농도가 기존에 알려진 값보다 더 클 수 있음을 암시한다. 해당 지역의 하천 내 규소 농도가 보정될 경우 실제 해양으로 유입되는 전세계 규모의 하천 기원 규소의 양을 수정할 수 있고, 나아가 서론에서 언급한 바와 같이 대기 중 이산화탄소의 해양 흡수량을 더 정확하게 정량할 수 있게 된다. 그러나 이 연구와 같은 실내 실험의 경우 지속적인 순환이 담보되는 자연환경, 즉 열린 시스템(open-

system)과 달리 닫힌 시스템(closed-system)에서 진행되었으므로 결빙된 시료의 부피 차이나 또는 시료 주위 환경의 온도 변화 측면에서 자연계에서의 변화양상을 재현 및 추정하는데 어려움이 있다. 또한 현재 실험에서 관찰된, 색도계와 ICP-OES 모두 측정할 수 없는 형태의 규소 중합체가 존재하므로 향후 이를 분해하기 위한 시료 전처리 과정의 개발 및 적용 또한 필요하다.

* Appendix

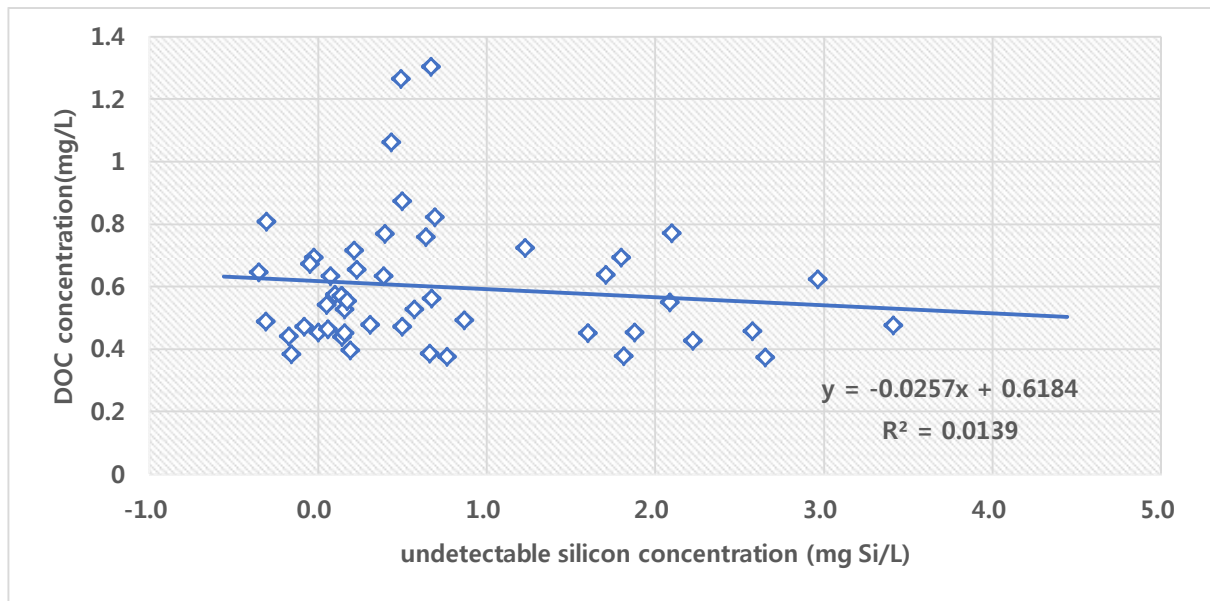


Fig. A1. Correlation between concentration of undetectable silicon concentration with DOC concentration in weekly temperate forest stream samples from Mt. Baekwoon. "Undetectable silicon concentration" was calculated from the difference between colorimetric-measured value of unfrozen reference and colorimetric-measured value of once-frozen sample.

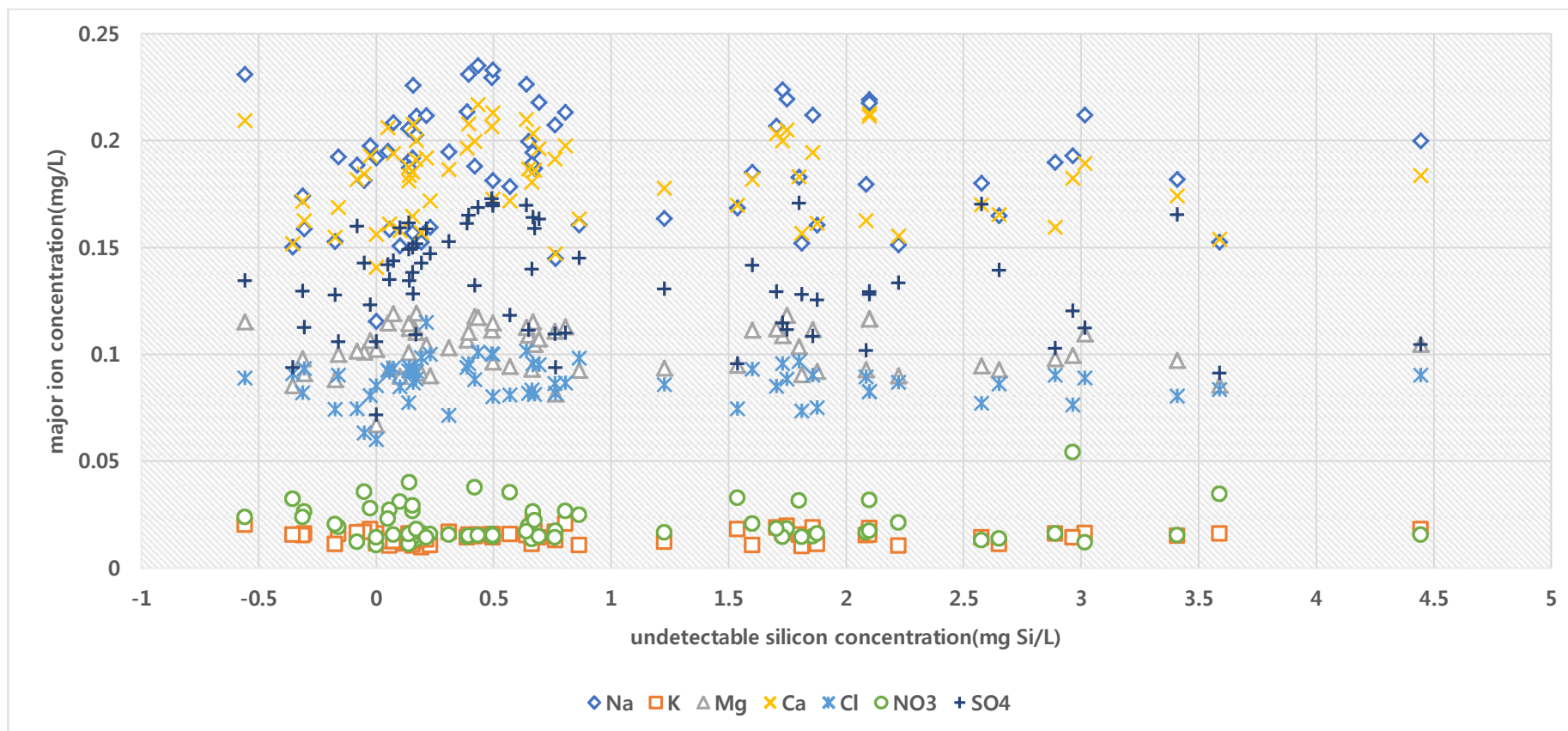


Fig. A2. Correlation between concentration of undetectable silicon concentration with major ion concentration in weekly stream samples from Mt. Baekwoon. "Undetectable silicon concentration" was derived from the difference between colorimetric-measured value of unfrozen reference and colorimetric-measured value of once-frozen sample.

Table A1. Information about freezing experiments of homogeneous metasilicate solution.

Sample ID.	Experimental type	Duration (week)	silicon (mg-Si L ⁻¹)
1	1-time freeze	0	0.5
2	1-time freeze	4	0.5
3	1-time freeze	8	0.5
4	1-time freeze	11	0.5
5	1-time freeze	0	0.9
6	1-time freeze	4	0.9
7	1-time freeze	8	0.9
8	1-time freeze	11	0.9
9	1-time freeze	0	1.9
10	1-time freeze	4	1.9
11	1-time freeze	8	1.9
12	1-time freeze	11	1.9
13	1-time freeze	0	2.3
14	1-time freeze	4	2.3
15	1-time freeze	8	2.3
16	1-time freeze	11	2.3
17	1-time freeze	0	3.7
18	1-time freeze	4	3.7
19	1-time freeze	8	3.7
20	1-time freeze	11	3.7
21	1-time freeze	0	4.7
22	1-time freeze	4	4.7
23	1-time freeze	8	4.7
24	1-time freeze	11	4.7
25	1-time freeze	0	9.3
26	1-time freeze	4	9.3
27	1-time freeze	8	9.3
28	1-time freeze	11	9.3
29	1-time freeze	0	11.7
30	1-time freeze	4	11.7
31	1-time freeze	8	11.7
32	1-time freeze	11	11.7

33	Freeze–thaw cycle	1	0.5
34	Freeze–thaw cycle	2	0.5
35	Freeze–thaw cycle	4	0.5
36	Freeze–thaw cycle	8	0.5
37	Freeze–thaw cycle	12	0.5
38	Freeze–thaw cycle	1	4.7
39	Freeze–thaw cycle	2	4.7
40	Freeze–thaw cycle	4	4.7
41	Freeze–thaw cycle	8	4.7
42	Freeze–thaw cycle	12	4.7
43	Freeze–thaw cycle	1	11.7
44	Freeze–thaw cycle	2	11.7
45	Freeze–thaw cycle	4	11.7
46	Freeze–thaw cycle	8	11.7
47	Freeze–thaw cycle	12	11.7

- Samples in “1–time freeze” group were frozen only once during experiment, and those in “Freeze–thaw cycle” group were frozen and thawed for 2 days each during whole experiment period, respectively.

Table A2. Information about freezing experiments of replicated homogeneous metasilicate solution

Sample ID.	Experimental type	Duration (week)	[Si] (mg-Si L ⁻¹)
1	1-time freeze	0	0.5
2	1-time freeze	4	0.5
3	1-time freeze	8	0.5
4	1-time freeze	12	0.5
5	1-time freeze	0	2.3
6	1-time freeze	4	2.3
7	1-time freeze	8	2.3
8	1-time freeze	12	2.3
9	1-time freeze	0	11.7
10	1-time freeze	4	11.7
11	1-time freeze	8	11.7
12	1-time freeze	12	11.7

참고 문헌

- 이강춘, 윤태경, & 노병일. (2005). 초저이온농도에서 이온교환수지를 이용한 Silica 의 제거. *화학공학의 이론과 응용*, 11(2), 1919–1922
- Amiotte Suchet, P., Probst, J. L., & Ludwig, W. (2003). Worldwide distribution of continental rock lithology: Implications for the atmospheric/soil CO₂ uptake by continental weathering and alkalinity river transport to the oceans. *Global Biogeochemical Cycles*, 17(2).
- Amjad, Z (2013). *Mineral Scales in Biological and Industrial Systems*, 176
- Bakalowicz, M. (1970). Hydrodynamique karstique: étude du bassin d' alimentation de la Manavgat.
- Briggs, J. C., & Ficke, J. F. (1977). *Quality of rivers of the United States, 1975 water year; based on the National Stream Quality Accounting Network (NASQAN)* (No. 78–200). US Geological Survey.
- Brunskill, G. J. (1986). 10A. Environmental features of the Mackenzie system. *The ecology of river systems*, 60, 435.
- Bryers, G. G. (1985). Water quality of Lake Taupo and the Waikato River—a general overview. *Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers*, 3, 525–537.
- Burton, J., T. Leatherland and P. Liss (1970). The reactivity of dissolved silicon in some natural waters. *Limnology and Oceanography*, 15(3): 473–476.
- Carbonnel, J. P., & Meybeck, M. (1975). Quality variations of the Mekong river at Phnom Penh, Cambodia, and chemical transport in the Mekong basin. *Journal of Hydrology*, 27(3–4), 249–265.
- Clarke, F. W. (1920). The data of geochemistry, US Government Printing Office.
- Clarke, F. W. (1924). *The composition of the river and lake waters of the United States* (No. 135). US Government Printing Office.
- Coradin, T., D. Eglin and J. Livage (2004). The silicomolybdic acid spectrophotometric method and its application to silicate/biopolymer interaction studies. *Journal of Spectroscopy* 18(4): 567–576.
- Cossa, D., Meybeck, M., Idlafkih, Z., & Bombled, B. (1994). *Etude pilote des apports en contaminants par la Seine: rapport final*. IFREMER.
- De Villiers, P. R. (1962). The chemical composition of the water of the Orange River at Vioolsdrif, Cape Province. *Ann Geol Opname Repub S Afr*, 1, 197–208.

- Degens, E. T., Kempe, S., & Richey, J. E. (1991). SCOPE 42: Biogeochemistry of major world rivers. UK: Wiley.
- Depetris, P. J. P., Depetris, J. E., & Paolini, J. E. (1991). *Biogeochemical aspects of South American rivers: the Paraná and the Orinoco* (No. DOC 0074).
- Dickinson, W. W. and R. H. Grapes (1997). Authigenic chabazite and implications for weathering in Sirius Group diamictite, Table Mountain, dry valleys, Antarctica. *Journal of Sedimentary Research*, 67(5).
- Dietzel, M. (2005). Impact of cyclic freezing on precipitation of silicon in Me-SiO₂-H₂O systems and geochemical implications for cryosoils and-sediments. *Chemical Geology*, 216(1): 79–88.
- Drever, J. I. (1971). Chemical weathering in a subtropical igneous terrain, Rio Ameca, Mexico. *Journal of Sedimentary Research*, 41(4).
- Dürr, H. H., G. G. Laruelle, C. M. van Kempen, C. P. Slomp, M. Meybeck and H. Middelkoop (2011). Worldwide typology of nearshore coastal systems: defining the estuarine filter of river inputs to the oceans. *Estuaries and Coasts*, 34(3): 441–458.
- Dürr, H. H., M. Meybeck and S. H. Dürr (2005). Lithologic composition of the Earth's continental surfaces derived from a new digital map emphasizing riverine material transfer. *Global Biogeochemical Cycles*, 19(4).
- Dürr, H., M. Meybeck, J. Hartmann, G. Laruelle and V. Roubéix (2009). Global spatial distribution of natural riverine silicon inputs to the coastal zone. *Biogeosciences Discussions*, 6(1).
- Emerson, K., Russo, R. C., Lund, R. E., & Thurston, R. V. (1975). Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *Journal of the Fisheries Board of Canada*, 32(12), 2379–2383.
- Federation, W. E., & American Public Health Association. (2005). Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA*, 4–166.
- Förstner, U., & Wittmann, G. T. (2012). *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer Science & Business Media.
- Gaillardet, J., B. Dupré, P. Louvat and C. Allegre (1999). Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. *Chemical geology*, 159(1): 3–30.
- Gíslason, S. R., Arnórsson, S., & Ármannsson, H. (1996). *Chemical weathering of basalt as deduced from the composition of precipitation, rivers, and rocks in SW Iceland*. Raunvísindastofnun Háskólans.

- Gordeev, V. V. (2000). River input of water, sediment, major ions, nutrients and trace metals from Russian territory to the Arctic Ocean. In *The freshwater budget of the Arctic Ocean* (pp. 297–322). Springer, Dordrecht.
- Hall, A., VALENTE, I., MARIA, C., & DAVIES, B. R. (1977). The Zambezi River in Moçambique. *Freshwater Biology*, 7(3), 187–206.
- Hall, K., Thorn, C. E., Matsuoka, N., & Prick, A. (2002). Weathering in cold regions: some thoughts and perspectives. *Progress in Physical Geography*, 26(4), 577–603.
- Harrison, P. J., Clifford, P. J., Cochlan, W. P., Yin, K., John, M. S., Thompson, P. A., ... & Albright, L. J. (1991). Nutrient and plankton dynamics in the Fraser River plume, Strait of Georgia, British Columbia. *Marine Ecology Progress Series*, 291–304.
- Hieronymus, B., Godot, J. M., Boulegue, J., Bariac, T., Negrel, P., & Dupré, B. (1993). Chimie du fleuve Tocantins et de rivières côtières de l'est du Para (Brésil). *Grands Bassins Fluviaux, Paris*, 22–24.
- Iler, K. R. (1979). The chemistry of silica. *Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*.
- Iltis, A., & Lévêque, C. (1982). Caractéristiques physico-chimiques des rivières de Côte d'Ivoire. *Revue d'Hydrobiologie tropicale*, 15(2), 115–130.
- Ittekkot, V., C. Humborg and P. Schäfer (2000). Hydrological Alterations and Marine Biogeochemistry: A Silicote Issue? Silicate retention in reservoirs behind dams affects ecosystem structure in coastal seas. *AIBS Bulletin*, 50(9): 776–782.
- Jones, M. T., C. R. Pearce and E. H. Oelkers (2012). An experimental study of the interaction of basaltic riverine particulate material and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 77: 108–120.
- Jorgenson, M. T., Racine, C. H., Walters, J. C., & Osterkamp, T. E. (2001). Permafrost degradation and ecological changes associated with a warming climate in central Alaska. *Climatic change*, 48(4), 551–579.
- Kobayashi, J. (1961). A chemical study on the average quality and characteristics of river waters of Japan. *Nogaku Kenkyu*, 48(2), 63–106.
- Kobayashi, J. (1966). Silicon in fresh water and estuaries. In *Proc. Symp. Int. Biol. prog.* (pp. 41–55).
- Laznik, M., P. Stålnacke, A. Grimvall and H. B. Wittgren (1999). Riverine input of nutrients to the Gulf of Riga—temporal and spatial variation. *Journal of Marine Systems*, 23(1): 11–25.
- Lesack, L. F., Hecky, R. E., & Melack, J. M. (1984). Transport of carbon, nitrogen, phosphorus, and major solutes in the Gambia River, West Africa. *Limnology and*

Oceanography, 29(4), 816–830.

Lewis, W. M., & Saunders, J. F. (1989). Concentration and transport of dissolved and suspended substances in the Orinoco River. *Biogeochemistry*, 7(3), 203–240.

Livingstone, D. A. (1963). *Chemical composition of rivers and lakes*. US Government Printing Office.

Mackenzie, F. T., W. D. Bischoff, F. C. Bishop, M. Loijens, J. Schoonmaker and R. Wollast (1983). Magnesian calcites; low-temperature occurrence, solubility and solid-solution behavior. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 11(1): 97–144.

Magnuson, J. J., D. M. Robertson, B. J. Benson, R. H. Wynne, D. M. Livingstone, T. Arai, R. A. Assel, R. G. Barry, V. Card and E. Kuusisto (2000). "Historical trends in lake and river ice cover in the Northern Hemisphere." *Science*, 289(5485): 1743–1746.

Megonigal, J. P. and W. H. Schlesinger (1997). Enhanced CH₄ emissions from a wetland soil exposed to elevated CO₂. *Biogeochemistry*, 37: 77–88.

Messier, D., Ingram, R. G., & Roy, D. (1986). Physical and biological modifications in response to La Grande hydroelectric complex. *Elsevier oceanography series*, 44, 403–424.

Meunier, J., J. Riotte, J.–J. Braun, M. Sekhar, F. Chalié, D. Barboni and L. Saccone (2015). "Controls of DS_i in streams and reservoirs along the Kaveri River, South India." *Science of the Total Environment*, 502: 103–113.

Meybeck, M. (1978). Note on dissolved elemental contents of the Zaire River. *Netherlands Journal of Sea Research*, 12(3–4), 293–295.

Meybeck, M. (1979). Concentrations des eaux fluviales en elements majeurs et apports en solution aux oceans. *Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys*, 21(3), 215–246.

Meybeck, M. and A. Ragu (1995). River discharges to the oceans: an assessment of suspended solids, major ions and nutrients, UNEP.

Meybeck, M. and A. Ragu (2012). GEMS–GLORI world river discharge database.

Meybeck, M., H. Dürr, S. Roussennac and W. Ludwig (2007). Regional seas and their interception of riverine fluxes to oceans. *Marine Chemistry* 106(1): 301–325.

Meybeck, M., H. H. Dürr and C. J. Vörösmarty (2006). Global coastal segmentation and its river catchment contributors: A new look at land–ocean linkage. *Global biogeochemical cycles*, 20(1).

Ming–Hui, H., Stallard, R. F., & Edmond, J. M. (1982). Major ion chemistry of some large Chinese rivers. *Nature*, 298(5874), 550–553.

Olesik, J. W. (1991). Elemental analysis using ICP–OES and ICP/MS. *Analytical*

Chemistry, 63(1): 12A–21A.

Petr, T. (1983). Dissolved chemical transport in major rivers of Papua New Guinea. *Mitteilungen aus dem Geologisch–Palaeontologischen Institut der, Universität Hamburg, SCOPE/Sonderband*, (55), 477–481.

Pettine, M., La Noce, T., Pagnotta, R., & Puddu, A. (1985). Organic and trophic load of major Italian rivers. *Proc. SCOPE/UNEP Sonderband Helft*, 58, 417–429.

Probst, J. L. (1990). *Géochimie et hydrologie de l'érosion continentale. Mécanismes, bilan global actuel et fluctuations au cours des 500 derniers millions d'années* (Doctoral dissertation, Strasbourg 1).

Ray, S. B., Mohanti, M., & Somayajulu, B. L. K. (1984). Suspended matter, major cations and dissolved silicon in the estuarine waters of the Mahanadi river, India. *Journal of hydrology*, 69(1–4), 183–196.

Roche, M. A., Dubreuil, P., & Hoepffner, M. (1974). Dynamique des eaux, des sels et des sédiments en suspension dans les estuaires du Mahury et de l'Approuague. *Publication ORSTOM*.

Ronchi, B., W. Clymans, A. L. P. Barão, F. Vandevenne, E. Struyf, O. Batelaan, A. Dassargues and G. Govers (2013). "Transport of dissolved Si from soil to river: a conceptual mechanistic model." *Silicon*, 5(1): 115–133.

Roth, J. (1879). Allgemeine und chemische Geologie, Р и п о л К л а с с и к .

Sarin, M. M., Krishnaswami, S., Dilli, K., Somayajulu, B. L. K., & Moore, W. S. (1989). Major ion chemistry of the Ganga–Brahmaputra river system: weathering processes and fluxes to the Bay of Bengal. *Geochimica et cosmochimica acta*, 53(5), 997–1009.

Shengquan, G., Guohui, Y., & Yuhen, W. (1993). Distributional features and fluxes of dissolved nitrogen, phosphorus and silicon in the Hangzhou Bay. *Marine chemistry*, 43(1–4), 65–81.

Slavnyi, Y. and E. Vorobèva (1962). "Precipitation of silicon from soil solutions at freezing." *Pochvovedenie* 9: 80–84.

Snoussi, M., Jouanneau, J. M., & Latouche, C. (1989). Impact du climat sur les apports fluviaux. Etude Comparatives des flux de l'Adour (France), du Sebou et du Souss (Maroc). *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, Bordeaux*, 46, 119–126.

Somayajulu, B. L. K., Martin, J. M., Eisma, D., Thomas, A. J., Borole, D. V., & Rao, K. S. (1993). Geochemical studies in the Godavari estuary, India. *Marine Chemistry*, 43(1–4), 83–93.

Subramanian, V. (1983). Factors controlling the chemical composition of river

waters of India.

Telang, S. A., Pocklington, R., Naidu, A. S., Romankevich, E. A., Gitelson, I. I., & Gladyshev, M. I. (1991). Carbon and mineral transport in major North American, Russian arctic, and Siberian rivers: The St. Lawrence, the Mackenzie, the Yukon, the arctic Alaskan rivers, the arctic basin rivers in the Soviet Union, and the Yenisei. *Biogeochemistry of major world rivers*, 42, 75–104.

Treguer, P., D. M. Nelson, A. J. Van Bennekom, D. J. DeMaster, A. Leynaert and B. Quéguiner (1995). "The silicon balance in the world ocean: a reestimate." *SCIENCE—NEW YORK THEN WASHINGTON—*: 375–375.

Tréguer, P., Bowler, C., Moriceau, B., Dutkiewicz, S., Gehlen, M., Aumont, O., ... & Jahn, O. (2018). Influence of diatom diversity on the ocean biological carbon pump. *Nature Geoscience*, 11(1), 27.

Tsirkunov, V. V., Nikanorov, A. M., Laznik, M. M., & Dongwei, Z. (1992). Analysis of long-term and seasonal river water quality changes in Latvia. *Water Research*, 26(9), 1203–1216.

Van der Weijden, C. H., & Middelburg, J. J. (1989). Hydrogeochemistry of the river Rhine: long term and seasonal variability, elemental budgets, base levels and pollution. *Water Research*, 23(10), 1247–1266.

Windom, H., Smith, R., Rawlinson, C., Hungspreugs, M., Dharmvanij, S., & Wattayakorn, G. (1988). Trace metal transport in a tropical estuary. *Marine Chemistry*, 24(3–4), 293–305.

Zakrevskii, D. V., Peleshenko, V. I., & Khil'chevskii, V. K. (1989). Dissolved load of Ukrainian rivers. *Water resources (USA)*.

Zhang, J., Huang, W. W., Liu, M. G., & Cui, J. Z. (1994). Eco-social impact and chemical regimes of large Chinese rivers—a short discussion. *Water Research*, 28(3), 609–617.

Zhang, Q. Y., Lin, F., Li, X., & Hu, M. H. (1987). Major ion chemistry and fluxes of dissolved solids with Rivers in South Coastal China. *Transport of Carbon and Minerals in Major World Rivers, Part, 4*, 243–249.

Abstract

The effects of freezing and thawing on the concentration of dissolved silicon in rivers

Minjung Go

Department of Environmental Management

The Graduate School of Environmental Studies

Seoul National University

Silicon derived, from the weathering of silicate rocks, is an important nutrient in freshwater and ocean ecosystems. Chemical weathering of silicates consumes carbon dioxide from the atmosphere in terrestrial ecosystems. Growth of diatoms in the marine ecosystem also absorbs carbon dioxide from the atmosphere. Thus, analyzing the concentration of dissolved silicon in rivers is essential to understand the global carbon cycle. However, colorimetric method, which is one of the main methods to measure the concentration of silicon, may not analyze it accurately if the samples have been frozen. This study investigated the effects of freezing and thawing on the concentration of dissolved silicon using metasilicate solution, forest stream samples from Mt. Baekwoon, soil solution samples from permafrost layer in Alaska, and ice wedge sample from Siberia. All the samples were frozen and thawed at least once, depending on the type of the experiment, and subsequently measured by colorimeter and ICP–OES. Stream water samples

collected near DASAN Korean Arctic Station, Svalbard were also used to compare the analysis methods between colorimeter and ICP–OES.

The effect of freezing and thawing was not significant with the metasilicate solution whose concentration is larger than 1.9 mg-Si L^{-1} , while those with lower than that showed decrease of concentration up to 100% after freezing and thawing. There was no statistically significant difference between concentration of dissolved silicon measured by colorimeter and ICP–OES. In the experiment using temperate forest stream samples, concentration of dissolved silicon decreased down to 60% after 1 cycle of freezing and thawing, and the difference between colorimeter and ICP–OES was significant. Permafrost soil solution samples, whose concentration of silicon ranged from 2.7 to 4.8 mg-Si L^{-1} , showed decrease of the concentration of dissolved silicon down to 87% after freezing and thawing. However, the concentration of dissolved silicon in ice wedge sample was less than 1.0 mg-Si L^{-1} and did not show significant changes. It appears that colorimetric method may not accurately measure dissolved [Si] in high latitude samples compared to ICP–OES. Stream samples collected near the DASAN Korean Arctic Station, also showed similar pattern.

Dissolved silicon polymer may exist in waters after freezing and thawing which could not be detected by both colorimeter and ICP–OES. The duration of freezing period, the number of freeze–thaw cycles, and the constituents of water could affect the structures of materials containing silicon. The results suggest that riverine silicon concentrations especially in high latitude regions could have been

underestimated.

Keyword: Colorimeter, ICP–OES, Freezing effect, Dissolved silicon

Student Number: 2015–24886